

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 139, № 1

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

	Стр.
Н. Н. Брушлинская. Качественное интегрирование одной системы $n$ дифференциальных уравнений в области, содержащей особую точку и предельный цикл . . . . .	9
А. Д. Вентцель. Аддитивные функционалы от многомерного винеровского процесса . . . . .	13
В. В. Грушин. О решениях дифференциальных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами . . . . .	17
В. Ю. Крылов. Об одной предельной теореме . . . . .	20
В. Кузьминов. О континуумах $V^n$ . . . . .	24
Р. Г. Мамедов. Приближение функций обобщенным линейными операторами Ландау . . . . .	28
В. Мельников. Об определении области захвата для системы близкой к гамильтоновой . . . . .	31
С. В. Нагаев. Некоторые вопросы теории однородных марковских процессов с дискретным временем . . . . .	34
М. З. Соломяк. Об эллиптических операторах на двумерных многообразиях . . . . .	37
В. Я. Урм. О необходимых и достаточных условиях устойчивости систем разностных уравнений . . . . .	40
П. Ф. Фильчаков. Об одном методе определения констант интеграла Кристоффеля — Шварца . . . . .	44
Э. Р. Цекановский. Реальная и мнимая части неограниченного оператора . . . . .	48
С. А. Чунихин. О расширениях индекса конечной группы . . . . .	52
В. А. Якубович. Строение функционального пространства комплексных канонических уравнений с периодическими коэффициентами . . . . .	54

#### ГИДРОМЕХАНИКА

М. Н. Коган. О сохранении вихрей и токов в магнитной гидродинамике . . . . .	58
К. К. Шальнев. Сопротивляемость кавитационной эрозии полимерных пластмасс . . . . .	60

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Б. М. Наймарк. Некоторые нелинейные краевые задачи в теории максвелловского тела . . . . .	63
--	----

- П. Е. Краснушкин. Проблема распространения длинных и сверхдлинных радиоволн вокруг Земли и нижние слои ионосферы (*C*, *D* и *E*) в свете теории информации . . . . . 67

## ФИЗИКА

- С. П. Баканов и Б. В. Дерягин. К вопросу о состоянии газа, движущегося вблизи твердой поверхности . . . . . 71  
 Е. Ф. Гросс и А. А. Каплянский. Коэффициент квадрупольного поглощения и оптическое время жизни основного состояния экситонов в кристалле  $\text{Si}_2\text{O}$  . . . . . 75  
 О. И. Завьялов и В. П. Павлов. Матричный элемент реакции  $\pi + N \rightarrow \pi + \pi + N$  при низких энергиях . . . . . 79

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Л. В. Иванова, В. Ф. Чузаев и П. А. Ребиндер. О кинетике условно мгновенной упругой деформации полимеров в эластическом состоянии . . . . . 83  
 Е. М. Морозов и Я. Б. Фридман. Траектории трещин хрупкого разрушения как геодезические линии на поверхности тела . . . . . 87

## ГЕОФИЗИКА

- Б. А. Андреев. Гравитационные аномалии Фая и изостазия . . . . . 91

## ХИМИЯ

- К. А. Андрианов, В. И. Савушкина, С. А. Голубцов и Б. А. Чарская. О термической конденсации дихлорсилана с хлорбензолом . . . . . 95  
 Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков и Н. М. Эмануэль. Окисление *n*-бутана в газовой и жидкой фазе . . . . . 99  
 Ю. Г. Бородько и Я. К. Сыркин. Межмолекулярное взаимодействие тетрагидрофурана с хлористым водородом . . . . . 102  
 Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина и И. Л. Кнунянц. Конденсация формальдегида с перфторолефинами — тетрафторэтиленом, гексафторпропиленом и трифторхлорэтиленом . . . . . 106  
 Л. Г. Кролик и В. О. Лукашевич. «Термическая» перегруппировка гидразосоединений . . . . . 110  
 А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и А. В. Гриб. Катион три-*n*-аминотрифенилоксония как структурный аналог парафуксина . . . . . 114  
 Б. А. Поповкин и А. В. Новоселова. Исследование системы селенит свинца — окись свинца . . . . . 117  
 И. В. Тананаев и Б. Ф. Джуринский. Применение спектрофотометрии для изучения состава и строения хлоридных комплексов кобальта . . . . . 120  
 А. В. Топчиев, М. В. Курашев и И. Ф. Газриленко. Исследование реакции алкилирования ароматических углеводородов . . . . . 124  
 Я. Ф. Фрейманис и Г. Я. Ванаг. Иминирование 2-замещенных индандионов-1,3 . . . . . 128  
 Н. И. Шуйкин и Б. Л. Лёбедев. Алкилирование тетрагидрофурана этиленом . . . . . 131

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р. Х. Бурштейн и С. И. Сергеев. Влияние кислорода, адсорбированного на поверхности германия, на время жизни неосновных носителей тока . . . . . 134  
 А. Н. Дремин и О. К. Розанов. О дегонации смесей нитроматана с ацетоном . . . . . 137  
 Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин и Е. И. Попов. Определение относительных адсорбционных коэффициентов методом изотопного разбавления . . . . . 139  
 А. А. Красновский и Г. П. Брин. Фотокаталитическое действие  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  в реакциях, идущих с выделением кислорода . . . . . 142  
 О. А. Реутов, О. А. Птицына и М. Ф. Турчинский. Метод хроматографии на бумаге диарильных оловоорганических соединений и его применение для изучения продуктов реакции несимметричных солей диарильодония с двуххлористым оловом . . . . . 146  
 И. В. Смирнова, А. А. Кубасов и К. В. Толчьева. Теплоты смачивания окиси алюминия растворами бензола, циклогексана и циклогексена в *n*-гептане . . . . . 150  
 В. Н. Шубин и П. И. Долян. Влияние кислотности на выход радиационно-химических реакций . . . . . 154

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- И. С. Лезин и Т. В. Заболотный. Отделение индия от цинка и сопутствующих им элементов экстракцией алкилфосфорными кислотами . . . . . 153  
 С. Н. Ушаков. О двухфазных гелях йодполивинилового спирта . . . . . 160



## ГЕОЛОГИЯ

Стр.

- М. М. Веселовская. Нсные данные о дскембрийских сбразованиях на Русской платформе . . . . . 163
- В. К. Голубцов. К находке пермских отложений в юго-западной части Белоруссии (Брестская впадина) . . . . . 166
- Б. К. Горцуев. К обоснованию трехчленного деления акчагыльских отложений Саратовского Заволжья . . . . . 170
- Е. Г. Куковский. Особенности минералообразования в коре выветривания основных и ультраосновных пород Украинского кристаллического массива . . . . . 173
- Ю. П. Непрочнов. Мощност осадков котловины Аравийского моря . . . . . 177
- Е. А. Шабаета. К петрографо-минералогической характеристике палеогеновых отложений Кушкинского района Туркмении . . . . . 180

## МИНЕРАЛОГИЯ

- В. А. Забелин. О кристаллической структуре кремнезема опалов и люссатита . . . . . 184
- С. В. Малинко и А. Е. Лисицын. Новый минерал бора — нифонтовит . . . . . 188

## ЛИТОЛОГИЯ

- А. Л. Юревич. Глинистые минералы акчагыльских отложений Прибалханского района . . . . . 191

## ГЕОХИМИЯ

- В. Г. Космачев. О перераспределении элементов при диагенезе глинистых отложений средней юры северо-западной окраины Донбасса . . . . . 195

## ОКЕАНОЛОГИЯ

- П. Л. Безруков, Л. К. Затонский и И. В. Сергеев. Гора Афанасия Никитина в Индийском океане . . . . . 199

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Э. К. Лихарев. О роде брахиопод *Neogypidula* . . . . . 203
- Р. Б. Самойлова. Первая находка трохилисков подрода *Karpinskya Croft* в девонских отложениях Русской платформы . . . . . 206

## ГИСТОЛОГИЯ

- Я. Е. Хесин. Влияние условий культивирования на размеры ядер клеток в однослойных тканевых культурах . . . . . 208

## ГИДРОБИОЛОГИЯ

- К. К. Вотинцев. О роли фотосинтетической азотации и круговороте органического вещества в озере Байкал . . . . . 211

## МИКРОБИОЛОГИЯ

- В. К. Плакунов. О связи антибиотиков тетрациклинового ряда с антагонистами витамина К . . . . . 214
- В. Г. Плакунова. О новом продукте метаболизма *Actynomyces aureofaciens* ЛС — Б-16 . . . . . 217

## БИОФИЗИКА

- С. Ю. Гольдат. Зависимост эффекта комбинированной обработки *Streptomyces aureofaciens* ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами от характера обработки . . . . . 219

## БИОХИМИЯ

- Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова и Г. Б. Владимировна. О биохимических изменениях, сопровождающих дефект окисления у стафилококков . . . . . 223

## ЗООЛОГИЯ

- Б. М. Мамаев. Новые представители родов галлиц, известных из неарктики, в фауне Европейской части СССР (*Itonididae*, *Diptera*) . . . . . 227

## ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

- А. А. Панов. Постэмбриональный рост ганглиев центральной нервной системы домового сверчка (*Gryllus domesticus* L., *Orthoptera*, *Insecta*) . . . . . 230

## ФИЗИОЛОГИЯ

- Л. А. Бараз. О раздражающем влиянии некоторых моновалентных ионов на рецепторы кишечника. Общая характеристика эффектов и расположение катионного ряда . . . . . 234
- Т. Д. Дзидзигури и В. А. Лебедева. О действии калия и кальция на интерцепторы тонкого кишечника . . . . . 238
- М. Е. Иоффе. О роли ядра двигательного анализатора в осуществлении локальных пищевых двигательных условных рефлексов тонической формы у собак . . . . . 242
- Р. М. Мещерский и Г. Д. Смирнов. О происхождении ритмической реакции коры мозга на мелькающий свет . . . . . 245

В. А. Масленникова. Влияние гормонов хозяина на диапаузу <i>Pteronotalus purpurum</i> L. (Hymenoptera, Chalcidoidea) . . . . .	249
К. М. Суханова. Температурные адаптации у паразитических простейших травяной и озерной лягушек . . . . .	252

## CONTENTS

## MATHEMATICS

## Pages

N. N. Brushlinskaia. Qualitative integration of a system of $n$ -differential equations in a region containing a singular point and a limit cycle . . . . .	9
A. D. Ventzel'. Additive functionals of Wiener's $n$ -dimensional process . . . . .	13
V. V. Grushin. On solutions to partial differential equations with constant coefficients . . . . .	17
V. Iu. Krylov. A limit theorem . . . . .	20
V. Kuzminov. On $V''$ continua . . . . .	24
R. G. Mamedov. Approximation of functions by generalized linear Landau operators . . . . .	28
V. Mel'nikov. Determination of the capture region for a system approaching to the Hamiltonian system . . . . .	31
S. V. Nagaev. Some problems in the theory of Markoff's homogeneous processes with discrete time . . . . .	34
M. Z. Solomiak. Elliptic operators on two-dimensional manifolds . . . . .	37
V. Ia. Urm. Necessary and sufficient conditions for the stability of a system of difference equations . . . . .	40
P. F. Fil'chakov. A method for determining the constants of Christoffel Schwarz's integral . . . . .	44
E. R. Tsekanovskii. The real and imaginary parts of an unbounded operator . . . . .	48
S. A. Chunikhin. Extensions of the index of a finite group . . . . .	52
V. A. Iakubovich. The structure of the functional space of complex standard equations with periodic coefficients . . . . .	54

## FLUID MECHANICS

M. N. Kogan. The conservation of vortices and currents in magnetic hydrodynamics . . . . .	58
K. K. Shal'nev. Resistance of polymeric plastics to erosion by cavitation . . . . .	60

## THEORY OF ELASTICITY

B. M. Neimark. Some non-linear boundary value problems in the theory of Maxwell's body . . . . .	63
--	----

## MATHEMATICAL PHYSICS

P. E. Krasnushkin. The problem of long and superlong radiowave propagation and the lower ionosphere layer ( $C, D$ and $E$ ) considered in the light of the information theory . . . . .	67
--	----

## PHYSICS

S. P. Bakanov, B. V. Deriagin. On the condition of a gas moving near a solid surface . . . . .	71
E. F. Gross, A. A. Kaplianskii. The coefficient of quadrupole absorption and the optical life time of the ground state of excitons in a $\text{Cu}_2\text{O}$ crystal . . . . .	75
O. I. Zavialov, V. P. Pavlov. The matrix element of the $\pi + N \rightarrow \pi + \pi + N$ reaction at low energies . . . . .	79

## TECHNICAL PHYSICS

L. V. Ivanova, V. F. Chuvaev, P. A. Rehbinder. The kinetics of a conventionally instantaneous elastic deformation of polymers when in the elastic state . . . . .	83
E. M. Morozov, J. B. Fridman. The trajectories of brittle failure cracks as geodesic lines on the surface of bodies . . . . .	87

## GEOPHYSICS

B. A. Andreev. Fay's gravitational anomalies and the isostasy . . . . .	91
---	----

## CHEMISTRY

K. A. Andrianov, V. I. Savushkina, S. A. Golubtsov, B. A. Charskaia. Thermal condensation of dichlorosilane with chlorobenzene . . . . .	95
E. A. Blumberg, G. E. Zaikov, N. M. Emanuel'. The oxidation of $n$ -butane in the gaseous and liquid phases . . . . .	99
Iu. G. Borod'ko, J. K. Syrkin. Intermolecular interaction between tetrahydrofuran and hydrogen chloride . . . . .	102



	<i>Pages</i>
B. L. Diatkin, E. P. Mochalina, I. L. Knuniants. Condensation of formaldehyde with perfluorolefines — tetrafluorethylene, hexafluoropropylene and trifluorochlorethylene . . . . .	106
L. G. Krölik, V. O. Lukashevich «Thermal» regrouping of hydrazo compounds . . . . .	110
A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaia, A. V. Grib. The tri- <i>n</i> -aminotriphenyloxonium cation as a structural analogue of parafuchsin . . . . .	114
B. A. Popovkin, A. V. Novoselova. An investigation of the lead selenite — lead oxide system . . . . .	117
I. V. Tananaev, B. F. Dzhurinskii. The use of spectrophotometry in the study of the composition and structure of chloride complexes of cobalt . . . . .	120
A. V. Topchiev, M. V. Kurashev, I. F. Gavrilenko. An investigation into the alkylation of aromatic hydrocarbons . . . . .	124
J. F. Freimanis, G. J. Vanag. Imination of 2-substituted indandiones-1,3 . . . . .	128
N. I. Shuikin, B. L. Lebedev. Alkylation of tetrahydrofuran by ethylene . . . . .	131

## PHYSICAL CHEMISTRY

R. Kh. Burstein, S. I. Sergeev. The life time of unbasic current carriers as influenced by the oxygen adsorbed on germanium surface . . . . .	134
A. N. Dremine, O. K. Rosanov. Detonation of nitromethane-metone mixtures . . . . .	137
G. V. Isagulyants, A. A. Balandin, E. I. Popov. Determination of relative adsorption coefficients by isotopic dilution . . . . .	139
A. A. Krasnovskii, G. P. Brin. The photocatalytic action of ZnO and TiO <sub>2</sub> in the reactions involving the liberation of oxygen . . . . .	142
O. A. Reutov, O. A. Ptitsyna, M. F. Turchinskii. Paper chromatography of diaryl organotin compounds and its use in studying the products of reaction between unsymmetric diaryliodonium salts and tin dichloride . . . . .	146
I. V. Smirnova, A. A. Kubasov, K. V. Topchieva. Heats of wetting aluminium oxide by <i>n</i> -heptane solutions of benzene, cyclohexane and cyclohexene . . . . .	150
V. N. Shubin, P. I. Dolin. The effect of acidity on the yield of chemical radiation reactions . . . . .	154

## CHEMICAL TECHNOLOGY

I. S. Levin, T. V. Zabolotskii. The separation of indium from zinc and their accompanying elements by extraction with alkylphosphoric acids . . . . .	158
S. N. Ushakov. Two-phase gels of iodopolyvinyl alcohol . . . . .	160

## GEOLOGY

M. M. Veselovskaia. Recent data on Pre-Cambrian structures over the Russian Platform . . . . .	163
V. K. Golubtsov. About a found of Permian deposits in the South-Eastern part of Byelorussia (the Brest depression) . . . . .	166
B. K. Gortsuev. On the argumentation of three-member subdivision of Akchaghyl deposits of the Saratov Trans-Volga region . . . . .	170
E. G. Kukovskii. Some particular features in the minerogenesis in the weathering crust of basic and ultrabasic rocks of the Ukrainian crystalline massif . . . . .	173
Iu. P. Neprochnov. Data on the thickness of sediments in the depression of the Arabian Sea . . . . .	177
E. A. Shabaeva. A petrographic-mineralogical description of the Paleogene deposits of South-East Turkmenia . . . . .	180

## MINERALOGY

V. A. Zabelin. On the crystalline structure of siliceous opals and lussatite . . . . .	184
S. V. Malinko, A. E. Lisitsin. A new boron mineral — nifontovite . . . . .	188

## LITHOLOGY

A. L. Iurevich. Argillaceous minerals of Akchaghyl deposits of the Pribalkhar region . . . . .	191
--	-----

## GEOCHEMISTRY

V. G. Kosmachev. Element redistribution during diagenesis of argillaceous deposits of the Middle Jurassic at the North-Western margin of the Donets Basin . . . . .	195
---	-----

## OCEANOLOGY

P. L. Bezrukov, L. K. Zatonskii, I. V. Sergheev. A mountain in the Indian Ocean, named in honour of Afanasiy Nikitin . . . . .	199
--	-----

- B. K. Likharev.** On the Brachiopod genus *Neogypidua* . . . . . 203  
**R. B. Samoilova.** The first found of Trochilliscidae from the sub-genus *Karpinskaya* Croft in Devonian deposits of the Russian platform . . . . . 206

## HISTOLOGY

- J. E. Khesin.** The effect of cultivation conditions on the size of cell nuclei in one-layer tissue cultures . . . . . 208

## HYDROBIOLOGY

- K. K. Votintsev.** On the role of photosynthetic aeration in the rotation of organic matter in lake Baikal . . . . . 211

## MICROBIOLOGY

- V. K. Plakunov.** On the connection between antibiotics of the tetracycline series and antagonists of vitamin K . . . . . 214  
**V. G. Plakunova.** On a new product of metabolism of *Actinomyces aureofaciens* JC — B-16 . . . . . 217

## BIOPHYSICS

- S. Iu. Gol'dat.** The effect of combined treatment of *Streptomyces aureofaciens* with ultra-violet and X-rays, as dependent on the procedure . . . . . 219

## BIOCHEMISTRY

- G. F. Gauze, G. V. Kochetkova, G. B. Vladimirova.** Biochemical changes accompanying oxidation deficiency in *Staphylococci* . . . . . 223

## ZOOLOGY

- B. M. Mamaev.** Recent representatives of Itonididae genera known from Nearctica, met with among the fauna of the European part of the USSR. . . . . 227

## EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- A. A. Panov.** The postembryonic growth of the central nervous system of the house cricket (*Gryllus domesticus* L., Orthoptera, Insecta) . . . . . 230

## PHYSIOLOGY

- L. A. Baraz.** On the stimulating effect produced by some monovalent ions on the intestinal receptors. A general description of the effects and the position of the cation series . . . . . 234  
**T. D. Dsidiguri, V. A. Lebedeva.** On the effect of potassium and calcium on small intestine interreceptors . . . . . 238  
**M. E. Ioife.** On the role played by the nucleus of motor analyser in the realization of local food and motor conditioned tonic reflexes in dogs . . . . . 242  
**R. M. Meshcherskii, G. D. Smirnov.** On the origin of the rhythmic response of the brain cortex to twinkling light . . . . . 245

## PARASITOLOGY

- V. A. Maslennikova.** The effect of the host's hormones on the diapause in *Pteromalus puparum* L. . . . . 249  
**K. M. Sukhanova.** Temperature adaptation in parasitic Protozoa of *Rana temporaria* and *Rana ridibunda* . . . . . 252

## ПОПРАВКА

В статье Д. А. Бочвара, И. В. Станкевича и А. Л. Чистякова «Энтропия локализации и протяженность в квантовомеханической системе», помещенной в ДАН, т. 135, № 5, 1960 г.:

Стр. 1096, строка 4 формулу следует читать

$$V_h = e^h \text{ ед. объема.}$$

Стр. 1020, строки 2 и 1 снизу следует читать «Entropy of localization and the extension in the quantum mechanical system».



Н. Н. БРУШЛИНСКАЯ

# КАЧЕСТВЕННОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ ОДНОЙ СИСТЕМЫ n ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ОБЛАСТИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОСОБУЮ ТОЧКУ И ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЦИКЛ

(Представлено академиком Л. С. Понтрягиным 27 II 1961)

В этой заметке дается классификация траекторий в некоторой области фазового пространства, содержащей начало координат и предельный цикл, следующей автономной системы  $n$  дифференциальных уравнений с малым параметром  $\varepsilon$ :

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= a(\varepsilon)x_1 - b(\varepsilon)x_2 + \sum_{\Sigma j_i=2,3} p_{j_1 \dots j_n}^1(\varepsilon)x_1^{j_1} \dots x_n^{j_n} + o(|x|^3), \\ \dot{x}_2 &= b(\varepsilon)x_1 + a(\varepsilon)x_2 + \sum_{\Sigma j_i=2,3} p_{j_1 \dots j_n}^2(\varepsilon)x_1^{j_1} \dots x_n^{j_n} + o(|x|^3), \quad (1_\varepsilon) \\ \dot{\bar{x}} &= C(\varepsilon)\bar{x} + \bar{X}(\varepsilon, x_1, x_2, \bar{x}),\end{aligned}$$

где  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ;  $\bar{x} = (x_3, \dots, x_n)$ ;  $\bar{X}(\varepsilon, x_1, x_2, \bar{x})$  — вектор-функция  $n-2$  измерений;  $|x|$  — евклидова длина вектора  $x$ ; зависимость правых частей от  $\varepsilon$  непрерывно дифференцируемая нужное число раз.

На систему  $(1_\varepsilon)$  наложены ограничения:

1.  $a(0) = 0$ ,  $a'(0) \neq 0$ ,  $b(0) \neq 0$  (для определенности положим  $a'(0) > 0$  и  $b(0) > 0$ ).

2. Собственные значения матрицы  $C(0)$  имеют отрицательные действительные части.

Для формулирования результатов удобно рассматривать систему  $(1_\varepsilon)$  в таких координатах, что в первые два уравнения при  $\varepsilon = 0$  не входят члены вида  $x_1 x_j$  и  $x_2 x_j$  ( $j = 3, \dots, n$ ). Выбор этих координат в предположениях 1 и 2 всегда возможен. Поэтому можно считать, что система  $(1_\varepsilon)$  уже дана в таких координатах.

$$3. \ g = \left\{ \frac{1}{b_0} [(p_{20}^1 + p_{02}^1) p_{11}^1 - (p_{20}^2 + p_{02}^2) p_{11}^2 - 2p_{20}^1 p_{20}^2 + 2p_{02}^1 p_{02}^2] + 3p_{30}^1 + p_{12}^1 + p_{21}^2 + 3p_{03}^2 \right\} < 0^*.$$

В предположениях 1, 2 и 3 верна:

**Теорема 1.** *Существует окрестность начала координат системы  $(1_\varepsilon)$ , не зависящая от  $\varepsilon$ , такая, что для каждого  $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0)$  ( $\varepsilon_0 > 0$ ) в этой окрестности имеется единственное периодическое решение. Это решение является устойчивым предельным циклом. Начало координат при  $\varepsilon = 0$  есть устойчивое положение равновесия, а при  $\varepsilon > 0$  — неустойчивое.*

Если условие  $g < 0$  заменить условием  $g > 0$ , то справедливо следующее: в не зависящей от  $\varepsilon$  окрестности начала координат для каждого

\* Для сокращения записи аргумент  $\varepsilon = 0$  опускается и нули в нижнем индексе не пишутся, например:  $p_{20}^1 = p_{200\dots 0}^1(0)$ .

$\varepsilon \in (\varepsilon_1, 0)$ , где  $\varepsilon_1 < 0$ , у системы  $(1_\varepsilon)$  существует единственное периодическое решение, являющееся неустойчивым предельным циклом, положение равновесия при  $\varepsilon < 0$  устойчиво, а при  $\varepsilon = 0$  неустойчиво.

Классификация траекторий получена для обоих случаев  $g < 0$  и  $g > 0$ , но формулирование результатов для каждого из этих случаев заняло бы слишком много места, охватывать же оба случая одной формулировкой неудобно, так как при  $g > 0$  в лемме 1 (см. ниже) неподвижные точки  $\beta_\varepsilon^1$  и  $\beta_\varepsilon^2$  имеют структуру седла, а не узла \*, как в случае  $g < 0$ . Остановимся на случае  $g < 0$  как на более интересном.

Известно <sup>(1)</sup>, что траектории системы  $(1_\varepsilon)$ , выходящие из положения равновесия, заполняют в  $\varepsilon$ -окрестности начала координат двумерное многообразие. Оказывается, что его можно дотянуть до предельного цикла. Точнее, имеет место:

**Теорема 2.** При достаточно малом  $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0)$ , где  $\varepsilon_0 > 0$ , система  $(1_\varepsilon)$  имеет гомеоморфное плоскости инвариантное многообразие  $M_\varepsilon^2$ , содержащее начало координат и предельный цикл. Ограниченная циклом часть  $M_\varepsilon^2$  заполнена траекториями, стремящимися к предельному циклу при  $t \rightarrow +\infty$  и к положению равновесия при  $t \rightarrow -\infty$ .

Известно <sup>(2)</sup>, что траектории системы  $(1_\varepsilon)$ , стремящиеся к положению равновесия при  $t \rightarrow +\infty$ , заполняют  $(n-2)$ -мерное многообразие  $M_\varepsilon^{n-2}$  \*\*.

В некоторой не зависящей от  $\varepsilon$  окрестности начала координат инвариантное многообразие  $M_\varepsilon^{n-2}$  задается уравнениями

$$\begin{aligned} x_1 &= \varphi_1(x_3, \dots, x_n, \varepsilon), \\ x_2 &= \varphi_2(x_3, \dots, x_n, \varepsilon). \end{aligned} \quad (2)$$

**Теорема 3.** В условиях теоремы 1 существует не зависящая от  $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0)$  область  $U$ , содержащая положение равновесия и предельный цикл, такая, что любое решение системы  $(1_\varepsilon)$ , начинающееся в области  $U \setminus M_\varepsilon^{n-2}$ , стремится к циклу при  $t \rightarrow +\infty$ .

Доказательство этих теорем основано на изучении осуществляемого системой  $(1_\varepsilon)$  преобразования некоторой  $(n-1)$ -мерной области.

В переменных

$$\begin{aligned} y_1 &= x_1 - \varphi_1(x_3, \dots, x_n, \varepsilon), \\ y_2 &= x_2 - \varphi_2(x_3, \dots, x_n, \varepsilon), \\ \bar{y} &= \bar{x} \end{aligned}$$

многообразие  $M_\varepsilon^{n-2}$  имеет уравнения  $y_1 = 0, y_2 = 0$  <sup>(2)</sup> (см. (2)). Пусть  $y = (y_1, 0, \bar{y})$  — точка  $(n-1)$ -мерного полупространства  $P_\varepsilon$ :  $y_1 > 0, y_2 = 0$ . Обозначим  $T_\varepsilon(y)$  первую точку пересечения траектории, начинающейся на  $P_\varepsilon$  в точке  $y$ , с  $P_\varepsilon$ .

Отображение  $T_\varepsilon$  в координатах  $y$  имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{y}_1 &= (1 + q_1\varepsilon) y_1 + q_2\varepsilon y_1^2 + \theta y_1^3 + f_1(y_1, \bar{y}, \varepsilon), \\ \tilde{\bar{y}} &= \Lambda(\varepsilon) \bar{y} + \bar{f}(y_1, \varepsilon) + \bar{F}(y_1, \bar{y}, \varepsilon), \end{aligned}$$

где  $q_1 > 0$ ;  $\theta > 0$ ;  $\Lambda(\varepsilon)$  —  $(n-2)$ -мерная матрица;  $\bar{f}(y_1, \varepsilon)$  —  $(n-2)$ -мерный вектор;  $f_1(0, \bar{y}, \varepsilon) = 0$  и  $f_1(y_1, \bar{y}, \varepsilon)$  не содержит при  $\varepsilon = 0$  членов вида  $y_1 y_j$  ( $j = 3, \dots, n$ );  $\bar{F}(y_1, \bar{y}, \varepsilon)$  —  $(n-2)$ -мерный вектор такой,

\* Здесь термины седло и узел отображения означают соответственно неустойчивую и устойчивую точки этого отображения.

\*\* Под  $M_0^{n-2}$  понимаем  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} M_\varepsilon^{n-2}$ .



что  $\bar{F}(y_1, \bar{0}, \varepsilon) = 0$ . В силу условия 2 собственные значения матрицы  $\Lambda(0)$  по модулю меньше единицы.

Нетрудно видеть, что существует не зависящая от  $\varepsilon$  окрестность  $U_1$  начала координат системы  $(1_\varepsilon)$  такая, что в области  $U_1 \cap P_\varepsilon$  отображение  $T_\varepsilon$  имеет единственную неподвижную точку  $\beta_\varepsilon^1 = (\beta_{1\varepsilon}^1, 0, \beta_{3\varepsilon}^1, \dots, \beta_{n\varepsilon}^1)$ , причем  $\beta_{1\varepsilon}^1$  имеет по  $\varepsilon$  порядок  $\sqrt{-a\varepsilon/gb}$ . Точка  $\beta_\varepsilon^1$  соответствует периодическому решению системы  $(1_\varepsilon)$ . Это доказывает первую часть теоремы 1. Заметим, что  $g$  зависит от нелинейных частей только первых двух уравнений, а это на самом деле означает, что существование цикла определяется нелинейными частями только первых двух уравнений.

Отображение  $T_\varepsilon$  определяется аналогично и для  $y_1 < 0$ .

Утверждение теоремы 1 об устойчивости предельного цикла, а также теоремы 2 и 3 доказываются с помощью следующих лемм.

**Лемма 1.** Для достаточно малых  $\varepsilon$  существует гомеоморфная прямой инвариантная гладкая кривая  $\Gamma_\varepsilon = \{y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)\}$ , проходящая через начало координат и точки  $\beta_\varepsilon^1$  и  $\beta_\varepsilon^2$ \*, такая, что

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} T_\varepsilon^k(y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)) = \beta_\varepsilon^1 \quad \text{при } y_1 > 0,$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} T_\varepsilon^k(y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)) = \beta_\varepsilon^2 \quad \text{при } y_1 < 0,$$

$$\lim_{k \rightarrow -\infty} T_\varepsilon^k(y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)) = 0 \quad \text{при } \beta_{1\varepsilon}^2 < y_1 < \beta_{1\varepsilon}^1.$$

**Лемма 2.** Существует не зависящая от  $\varepsilon$  область  $U_2$ , содержащая неподвижные при отображении  $T_\varepsilon$  точки  $\beta_\varepsilon^1$  и  $\beta_\varepsilon^2$  и начало координат, такая, что для точек  $(y_1, 0, \bar{y}) \in U_2 \setminus M_\varepsilon^{n-2}$  имеют место соотношения

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} T_\varepsilon^k(y_1, 0, \bar{y}) = \beta_\varepsilon^1 \quad \text{при } y_1 > 0,$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} T_\varepsilon^k(y_1, 0, \bar{y}) = \beta_\varepsilon^2 \quad \text{при } y_1 < 0.$$

Наметим доказательство леммы 1. Известно, что существует инвариантная относительно  $T_\varepsilon$  гладкая кривая, содержащая начало координат, такая, что для  $|y_1| < l_\varepsilon$  ( $l_\varepsilon$  — константа, определяемая системой  $(1_\varepsilon)$ ) она задается как  $\Gamma_\varepsilon = \{y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)\}$ ;  $T_\varepsilon(y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)) \in \Gamma_\varepsilon$ , если  $|y_1| < l_\varepsilon$  и  $|\bar{y}_1| < l_\varepsilon$ , причем  $\bar{y}_1 > y_1$  при  $y_1 > 0$  и  $\bar{y}_1 < y_1$  при  $y_1 < 0$ .

При каждом  $\varepsilon$  рассмотрим полупространств  $y_1 > 0$  и  $y_1 < 0$  аналогичны. Остановимся для определенности на полупространстве  $y_1 > 0$ .

Выберем на  $\Gamma_\varepsilon \cap P_\varepsilon$  две точки  $y^1 = (y_1^1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1^1))$  и  $y^2 = (y_1^2, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1^2))$  такие, что

$$T_\varepsilon(y^1) = y^2. \quad (3)$$

Рассмотрим дугу  $\gamma_\varepsilon$  кривой  $\Gamma_\varepsilon$  с концами  $y_1$  и  $y_2$ . Образ  $\gamma_\varepsilon$  при отображении  $T_\varepsilon$  (обозначим его через  $T_\varepsilon(\gamma_\varepsilon)$ ) есть тоже гладкая дуга, причем выполнено (3). При некотором  $k$   $T_\varepsilon^k(\gamma_\varepsilon)$  уже не лежит на  $\Gamma_\varepsilon$ . Более того, удастся показать, что существует такое  $k_0$ , что  $T_\varepsilon^{k_0}(\gamma_\varepsilon) \subset S_\varepsilon^1$ , где  $S_\varepsilon^1$  —  $(n-1)$ -мерный шар радиуса порядка  $\varepsilon$  с центром в точке  $\beta_\varepsilon^1$ . Неподвижная точка  $\beta_\varepsilon^1$  оказывается устойчивой\*\* при достаточно малых  $\varepsilon$ , причем первое собственное значение матрицы линейных частей разложения отображения  $T_\varepsilon$  в окрестности  $\beta_\varepsilon^1$  имеет порядок  $1 - 2q_1\varepsilon$ . Ему соответствует ус, входящий

\*  $\beta_\varepsilon^2$  — неподвижная точка отображения  $T_\varepsilon$  при  $y_1 < 0$ .

\*\* О топологической структуре окрестности устойчивой особой точки отображения см. (3).

в  $\beta_\varepsilon^1$ . Остальные корни при достаточно малом  $\varepsilon$  не меняют своего характера.

Множество  $(\Gamma'_\varepsilon \cap P_\varepsilon) \cup \bigcup_{k=1}^{k_0} T_\varepsilon^k(\gamma_\varepsilon)$  оказывается гомеоморфным отрезку. Оно задается как  $\{y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)\}$ , где  $\bar{y}_\varepsilon(y_1)$  — однозначная функция  $0 \leq y_1 \leq \beta_{1\varepsilon}^1 - l_1\varepsilon^*$ . Замыкание множества  $(\Gamma'_\varepsilon \cap P_\varepsilon) \cup \bigcup_{k=1}^{\infty} T_\varepsilon^k(\gamma_\varepsilon)$ , очевидно, есть инвариантная кривая, и в силу сказанного выше при достаточно малых  $\varepsilon$  оно задается как  $\{y_1, 0, \bar{y}_\varepsilon(y_1)\}$  для всех  $y_1 \in [0, \beta_{1\varepsilon}^1]$ .

Доказательство леммы 2 не приводим ввиду недостатка места.

Результаты, близкие к некоторым из опубликованных здесь, анонсированы Ю. И. Неймарком в работе <sup>(5)</sup>. Ю. И. Неймарк утверждает, что они доказываются на основании теоремы 1 работы <sup>(4)</sup>. Однако доказательство этой последней теоремы в работе <sup>(4)</sup> содержит ошибку.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. А. Коддингтон, Н. Левинсон, Теория обыкновенных дифференциальных уравнений, ИЛ, 1958, стр. 360. <sup>2</sup> О. Реггон, Math. Zs., 29, 129 (1929). <sup>3</sup> О. Реггон, J. f. Math., 161, № 1, 41 (1929). <sup>4</sup> Ю. И. Неймарк, Изв. Высш. учебн. завед., Радиофизика, № 2, 507 (1958). <sup>5</sup> Ю. И. Неймарк, ДАН, 129, № 4, 736 (1959).

\*  $l_1$  — некоторое положительное число, зависящее от  $k_0$ .



А. Д. ВЕНЦЕЛЬ

# АДДИТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ ОТ МНОГОМЕРНОГО ВИНЕРОВСКОГО ПРОЦЕССА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1961)

Пусть  $X = (x_t, \zeta, \mathcal{M}_t, P_x)$  — однородный марковский процесс (по поводу терминологии и обозначений см. (1)). В этой заметке под функцио-  
налом мы будем понимать почти однородный почти аддитивный функ-  
ционал от  $X$ , определенный при  $0 \leq s \leq t < \infty$ , т. е. функцию  $\varphi_t^s(\omega)$ , удов-  
летворяющую следующим условиям:

А.  $\varphi_t^s$  измерима по  $\omega$  относительно  $\sigma$ -алгебры  $\mathcal{N}_t^s$ , порожденной события-  
ми  $\{x_u \in \Gamma\}$ ,  $0 \leq u \leq t$ .

Б.  $\varphi_u^s = \varphi_t^s + \varphi_u^t$  п. н. (почти наверное) ( $P_x$ ).

В.  $\vartheta_h \varphi_t^s = \varphi_{t+h}^{s+h}$  п. н. ( $P_x$ ).

В обзорном докладе (2) ставилась задача описания всех функционалов  
от данного процесса. Большинство результатов, полученных до сих пор,  
относится к случаю неотрицательных функционалов. В настоящей заметке  
изучаются функционалы, имеющие нулевое математическое ожидание.

Пусть  $X$  —  $N$ -мерный винеровский процесс. Мы не будем как-либо  
особо обозначать векторы и скалярное произведение. Если векторная фун-  
кция  $f$  такова, что п. н. ( $P_x$ )

$$\int_0^t f^2(x_u) du < \infty \quad (1)$$

при всех  $t, x$ , то можно определить стохастический интеграл  $\int_s^t f(x_u) dx_u$ ,  
являющийся непрерывным по  $s$  и  $t$  функционалом от  $X$ . Если математиче-  
ское ожидание выражения (1) конечно, то математическое ожидание этого  
функционала равно 0 (небольшое уточнение теоремы 2 работы (3)).

**Теорема.** Пусть  $\varphi_t^s$  — функционал от  $X$  такой, что  $M_x \varphi_t^s = 0$ .  
Тогда существует борелевская функция  $f$  такая, что п. н. ( $P_x$ )

$$\varphi_t^s = \int_s^t f(x_u) dx_u. \quad (2)$$

Проведем доказательство в существенно более простом слу-  
чае, когда

$$M_x (\varphi_t^s)^2 \leq C_t < \infty, \quad C_t \rightarrow 0 \text{ при } t \rightarrow 0. \quad (3)$$

Определим некоторый новый функционал с векторными значениями.  
Для этого введем обозначение  $x_t^s = x_t - x_s$ ; рассмотрим некоторое раз-  
биение  $s = t_0 < t_1 < \dots < t_n = t$  отрезка от  $s$  до  $t$  и положим

$$[\varphi\varphi]_t^s = \sum_{i=1}^n (\varphi_{t_i}^{t_{i-1}})^2, \quad [xx]_t^s = \sum_{i=1}^n (x_{t_i}^{t_{i-1}})^2, \quad |\varphi x|_t^s = \sum_{i=1}^n \varphi_{t_i}^{t_{i-1}} x_{t_i}^{t_{i-1}}. \quad (4)$$

Легко показать, что математические ожидания сумм (4) не зависят от разбиения. Докажем это, например, для последней суммы. Имеем:

$$M_x \Phi_t^s x_t^s = M_x \left[ \sum_{i=1}^n \Phi_{t_i}^{t_i-1} \right] \left[ \sum_{i=1}^n x_{t_i}^{t_i-1} \right] = \sum_{i=1}^n M_x \Phi_{t_i}^{t_i-1} x_{t_i}^{t_i-1} + \\ + \sum_{i < j} M_x [\Phi_{t_i}^{t_i-1} M_x \{x_{t_j}^{t_j-1} / \mathcal{M}_{t_{j-1}}\}] + \sum_{i < j} M_x [x_{t_i}^{t_i-1} M_x \{\Phi_{t_j}^{t_j-1} / \mathcal{M}_{t_{j-1}}\}] = M_x [\Phi x]_t^s.$$

Выражение  $[\Phi x]_t^s$  имеет предел в среднем квадратическом при измельчении разбиения. Для доказательства этого рассматривается разность между суммами, соответствующими двум разбиениям, из которых одно получается из другого добавлением новых точек. После преобразований, которые мы здесь не приводим и которые используют в качестве основного приема представление математического ожидания в виде математического ожидания условного математического ожидания, получаем, что математическое ожидание квадрата этой разности не превосходит  $8NC_\Delta(t-s)$ , где  $\Delta$  — длина наибольшего отрезка более крупного разбиения. Отсюда вытекает, что существует

$$\alpha_t^s = \text{l.i.m.} [\Phi x]_t^s. \quad (5)$$

Это — функционал от  $X$ ; он почти однороден, так как при применении оператора  $\theta_h$  к  $[\Phi x]_t^s$  получается сумма такого же вида для  $\alpha_{t+h}^{s+h}$ ; он почти аддитивен, так как  $[\Phi x]_u^s = [\Phi x]_t^s + [\Phi x]_u^t$  для разбиений, содержащих точку  $t$ .

Докажем, что  $\alpha_t^s$  можно выбрать так, чтобы  $\alpha_t^0$  было с вероятностью 1 абсолютно непрерывно по  $t$  с производной, интегрируемой в квадрате на любом конечном отрезке. Известно ((4), стр. 85), что для того, чтобы функция  $F(t)$  была интегралом от функции, интегрируемой в квадрате от 0 до

$T$ , необходимо и достаточно, чтобы суммы  $\sum_{i=1}^n \frac{(F(T_i) - F(T_{i-1}))^2}{T_i - T_{i-1}}$ , где  $0 = T_0 < T_1 < \dots < T_n = T$ , были ограничены. Оценим эти суммы для

функции  $\alpha_t^0$ , равные почти наверное  $\sum_{i=1}^n \frac{(\alpha_{T_i}^{T_{i-1}})^2}{T_i - T_{i-1}}$ , при рациональных  $T_i$ .

Известно, что  $T_i - T_{i-1} = \frac{1}{N}$  l.i.m.  $[xx]_{T_i}^{T_{i-1}}$  при измельчении разбиения.

Выберем последовательность разбиений так, чтобы этот предел и предел (5) существовали с вероятностью 1 и чтобы любая рациональная точка была точкой некоторого разбиения. Почти наверное

$$\sum_{i=1}^n \frac{(\alpha_{T_i}^{T_{i-1}})^2}{T_i - T_{i-1}} = N \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{([\Phi x]_{T_i}^{T_{i-1}})^2}{[xx]_{T_i}^{T_{i-1}}} \leq \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n [\Phi \Phi]_{T_i}^{T_{i-1}} = N \lim_{i \rightarrow \infty} [\Phi \Phi]_T^0. \quad (6)$$

Математическое ожидание этого выражения — нижнего предела неотрицательной величины — не превосходит предела математического ожидания, который существует и равен  $N M_x (\Phi_T^0)^2$ . Поэтому почти наверное  $\alpha_t^0$  можно продолжить с рациональных значений  $t$  абсолютно непрерывным образом. Из оценки (6) вытекает стохастическая непрерывность  $\alpha_t^0$ , поэтому новое  $\alpha_t^0$  будет также вариантом предела (5).

Покажем теперь, что  $\alpha_t^s = \int_s^t f(x_u) du$  п. н.  $(P_x)$ . Положим  $\xi = \lim_{n \rightarrow \infty} n \alpha_{1/n}^0$ .

Эта случайная величина измерима относительно  $\sigma$ -алгебры  $\mathcal{A}_{+0}$  и согласна с законом  $0-1$  ((4), стр. 153) принимает с  $P_x$ -вероятностью 1 только одно



значение, которое мы и примем за  $f(x)$ ; функция  $\varphi_t$  — борелевская; это вытекает из того, что  $f(x) = M_x \xi$ . Остается доказать, что с вероятностью 1 при почти всех  $t$   $\lim_{n \rightarrow \infty} n (\alpha_{t+1/n}^0 - \alpha_t^0) = f(x_t)$ . Так как обе эти величины измеримы по  $(t, \omega)$ , то, согласно теореме Фубини, достаточно доказать, что при почти всех  $t$  с вероятностью 1  $\lim_{n \rightarrow \infty} n (\alpha_{t+1/n}^0 - \alpha_t^0) = f(x_t)$ . Но эти величины при всех  $t$  с вероятностью 1 равны  $\theta_t \xi$ .

Оценка (6) показывает, что с вероятностью 1 функция  $f(x_t)$  интегрируема в квадрате на любом конечном отрезке, причем

$$M_x \int_0^T f^2(x_t) dt \leq NC_T < \infty,$$

поэтому определен  $\int_s^t f(x_u) dx_u$ . Покажем, что функционал  $\tilde{\varphi}_t^s \equiv \varphi_t^s -$

$-\int_s^t f(x_u) dx_u = 0$  п. н.  $(P_x)$ . При этом мы будем пользоваться только тем, что существует  $M_x (\tilde{\varphi}_t^s)^2$ ;  $M_x \tilde{\varphi}_t^s = 0$ ;  $M_x x_t^s \tilde{\varphi}_t^s = 0$ . Последнее вытекает из того, что

$$M_x x_t^s \int_s^t f(x_u) dx_u = M_x \int_s^t f(x_u) du = M_x \alpha_t^s = M_x x_t^s \varphi_t^s.$$

При доказательстве нам понадобится следующая лемма, принадлежащая Мейеру:

**Л е м м а.** Пусть  $\tilde{\varphi}_t^s$  — функционал от марковского процесса  $X$ . Если для всех  $t$  и  $x$  и для любой ограниченной борелевской функции  $F$  имеет место равенство

$$M_x \tilde{\varphi}_t^0 F(x_t) = 0, \quad (7)$$

то  $\tilde{\varphi}_t^s = 0$  п. н.  $(P_x)$ .

Доказательство состоит в проверке соотношения

$$M_x F_1(x_{t_1}) F_2(x_{t_2}) \dots F_n(x_{t_n}) \tilde{\varphi}_t^0 = 0;$$

этого достаточно, так как  $\tilde{\varphi}_t^0$  измеримо относительно  $\sigma$ -алгебры  $\mathcal{M}_t$ .

Для функции  $F$ , ограниченной и непрерывной вместе с первыми и вторыми частными производными, по формуле замены переменных в стохастическом интеграле (см. (5)) имеем п. н.  $(P_x)$ :

$$\begin{aligned} F(x_t) &= F(x_0) + \int_0^t \text{grad } F(x_s) dx_s + \frac{1}{2} \int_0^t \Delta F(x_s) ds = \\ &= F(x) + \text{l.i.m.} \sum_{n \rightarrow \infty}^{[nt]} \text{grad } F(x_{k/n}) x_{(k+1)/n}^{k/n} + \frac{1}{2} \int_0^t \Delta F(x_s) ds. \end{aligned}$$

Умножим это выражение на  $\tilde{\varphi}_t^0$  и возьмем математическое ожидание: после преобразований получим

$$M_x \tilde{\varphi}_t^0 F(x_t) = \frac{1}{2} \int_0^t M_x \tilde{\varphi}_s^0 \Delta F(x_s) ds.$$

Для собственной функции  $F$  оператора Лапласа имеем  $1/2 \Delta F = \lambda F$ , и  $f(t) \equiv M_x \tilde{\varphi}_t^0 F(x_t)$  удовлетворяет интегральному уравнению Вольтерра

$$f(t) = \lambda \int_0^t f(s) ds.$$

Ясно, что  $f(t) \equiv 0$ . Для функции  $F$ , являющейся линейной комбинацией собственных функций, (7) также выполнено. Но любую ограниченную борелевскую функцию  $F$  можно приблизить линейными комбинациями  $F_n$  собственных функций  $e^{izx}$  так, чтобы

$$F(x_t) = \lim_{n \rightarrow \infty} F_n(x_t).$$

Поэтому равенство (7) выполнено для всех ограниченных борелевских функций, и функционал  $\tilde{\varphi}_t^s$  п. н. ( $P_x$ ) равен нулю. Теорема доказана.

З а м е ч а н и е 1. Теорему 1 можно обобщить на широкий класс процессов, описываемых стохастическими дифференциальными уравнениями

$$dx_t^i = \sum_{j=1}^r \sigma_j^i(x_t) d\xi_t^j + m^i(x_t) dt, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

При этом формула (2) заменяется на

$$\varphi_t^s = \int_s^t \sum_{j=1}^r f_j(x_u) d\xi_u^j.$$

З а м е ч а н и е 2. Для мультипликативных функционалов таких, что  $M_x \varphi_t^s = 1$ , имеет место аналогичная теорема, а именно, всякий такой функционал представляется в виде

$$\varphi_t^s = \exp \left\{ \int_s^t f(x_u) dx_u - \frac{1}{2} \int_s^t f^2(x_u) du \right\}.$$

З а м е ч а н и е 3. Функционалы, имеющие конечное математическое ожидание  $M_x \varphi_t^s$ , по-видимому, представляются в виде

$$\varphi_t^s = g(x_s) - g(x_t) + \int_s^t f(x_u) dx_u,$$

что доказано пока только для случая, когда это математическое ожидание не слишком быстро растет как функция  $x$ .

Автору стало известно, что аналогичные результаты, независимо и другим методом, были получены А. В. Скороходом в Киеве.

Поступило  
14 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Е. Б. Дынкин, Основания теории марковских процессов, 1959. <sup>2</sup> Е. Б. Дынкин, УМН, 15, № 2, 3 (1960). <sup>3</sup> Е. Б. Дынкин, Теория вероятностей и ее применен., 5, № 4, 441 (1960). <sup>4</sup> Фрисс, Б. Секефальви-Надь, Лекции по функциональному анализу, ИЛ, 1954. <sup>5</sup> K. Itô, Nagoya Math. J., 3, 55 (1951).



В. В. ГРУШИН

О РЕШЕНИЯХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 20 II 1961)

Пусть  $u(x_1, \dots, x_n)$  есть решение дифференциального уравнения в частных производных с постоянными коэффициентами

$$P\left(i \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, i \frac{\partial}{\partial x_n}\right) u(x_1, \dots, x_n) = 0. \quad (1)$$

Если  $u(x_1, \dots, x_n)$  в некоторой области  $V$  есть бесконечно дифференцируемая функция, то иногда из этого следует, что  $u(x_1, \dots, x_n)$  есть бесконечно дифференцируемая функция в некоторой большей области. Так, М. С. Аграновичем было доказано (<sup>1, 3</sup>), что если  $u(x_1, \dots, x_n)$  бесконечно дифференцируема в некоторой окрестности границы области  $V$  и область  $V$  ограничена, то  $u(x_1, \dots, x_n)$  бесконечно дифференцируема во всей области  $V$ .

В настоящей работе указывается еще несколько случаев, когда бесконечная дифференцируемость решений уравнения (1) распространяется с меньшей области на большую.

**Теорема 1.** Пусть имеется ограниченная область  $V$ , граница которой содержит кусок гиперплоскости  $\omega$  размерности  $n - 1$ . Пусть  $\Gamma$  есть та часть границы области  $V$ , которая не входит в  $\omega$ , а  $\Gamma_\varepsilon$  есть  $\varepsilon$ -окрестность множества  $\Gamma$ . Если некоторая обобщенная функция  $u(x_1, \dots, x_n)$  в области  $V$  есть решение уравнения (1) и при некотором  $\varepsilon$  и  $u(x_1, \dots, x_n)$  в  $\Gamma_\varepsilon \cap V$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция, то  $u(x_1, \dots, x_n)$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция во всей области  $V$ .

**Следствие.** Пусть обобщенная функция от двух переменных  $u(x_1, x_2)$  есть решение дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами в некоторой выпуклой области  $W$ . Если  $u(x_1, x_2)$  в некоторой связной области  $V \subset W$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция, то  $u(x_1, x_2)$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция в выпуклой оболочке области  $V$ .

**Теорема 2.** Пусть  $V$  есть ограниченная область с границей  $\Gamma$ . Пусть  $W$  есть замкнутое выпуклое множество. Если обобщенная функция  $u(x_1, \dots, x_n)$  в области  $V \setminus W$  есть решение уравнения (1) и в некоторой окрестности множества  $\Gamma \setminus W$   $u(x_1, \dots, x_n)$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция, то  $u(x_1, \dots, x_n)$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция во всей области  $V \setminus W$ .

Эти две теоремы легко могут быть получены из следующего утверждения.

**Теорема 3.** Пусть в  $n$ -мерном пространстве имеется гиперплоскость  $(x, \eta) = 0$ , где  $\eta$  есть вектор нормали. Для любого целого числа  $k > 0$  существует фундаментальное решение  $\mathcal{E}(x)$  уравнения (1), которое в полупространстве  $(x, \eta) > 0$  есть обычная  $k$  раз непрерывно дифференцируемая функция.

**Доказательство.** Выберем систему координат так, чтобы вектор  $\eta$  имел вид  $(1, 0, \dots, 0)$ . Докажем сейчас утверждение теоремы для случая, когда гиперплоскость  $x_1 = 0$  не является характеристической для уравнения (1). Последнее означает, что многочлен  $P(s_1, \dots, s_n)$ , соответствующий дифференциальному уравнению (1), может быть записан в виде

$$P(s_1, \dots, s_n) = as_1^p + s_1^{p-1}P(s_2, \dots, s_n) + \dots + P_n(s_2, \dots, s_n),$$

где  $a \neq 0$ .

Нужное нам фундаментальное решение уравнения (1) может быть построено при помощи интегрирования по «лестнице Хёрмандера» способом, который подробно описан в работе (3) (см. также (2), стр. 131). Дальнейшие рассуждения лишь незначительно отличаются от построения, произведенного в (3).

Обозначим через  $f_k(\xi)$  функцию

$$f_k(\xi) = \begin{cases} (k+n+1) \ln |\xi| & \text{при } |\xi| \geq 1 \\ 0 & \text{при } |\xi| \leq 1. \end{cases}$$

При фиксированных  $\sigma_2, \dots, \sigma_n$  уравнение  $P^*(\lambda, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = 0$  имеет  $p$  корней  $\lambda_1(\sigma_2, \dots, \sigma_n), \dots, \lambda_p(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$ , которые непрерывно зависят от  $\sigma_2, \dots, \sigma_n$ .

Рассмотрим в комплексной плоскости  $s_1 = \sigma_1 + i\tau_1$  кривую полосу

$$f_k(\sigma_1) + 2l + 2 \geq \tau_1 \geq f_k(\sigma_1) + 2l. \quad (2)$$

При  $l = f_k(\sigma_2^2, \dots, \sigma_n^2) + j$ , где  $j = 1, 2, \dots, 2p + 1$ , мы получим  $2p + 1$  полос. Так как уравнение  $P^*(\lambda, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = 0$  имеет только  $p$  корней, то в одну из этих полос при некотором  $0 < j \leq 2p + 1$  корни не попадут. Обозначим  $l$ , которое соответствует этому  $j$ , через  $l(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$ . Так как корни непрерывно зависят от  $\sigma_2, \dots, \sigma_n$ , то  $l(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$  можно считать постоянной в некоторой окрестности точки  $(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$ . Разобьем теперь все пространство  $(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$  на «кубики» так, чтобы в каждом из них  $l(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$  можно было выбрать постоянным. Кривую  $\tau_1 = f_k(\sigma_1) + 2l(\sigma_2, \dots, \sigma_n) + 1$  в комплексном пространстве  $s_1$  обозначим через  $\mathcal{L}(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$ .

Так как корни уравнения  $P^*(\lambda, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = 0$  отстоят от контура  $\mathcal{L}(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$  не менее чем на  $\rho_k$ , то

$$|P^*(s_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)| > \rho_k^p |a|$$

при  $s_1 \in \mathcal{L}(\sigma_2, \dots, \sigma_n)$ .

Как и в работе (3), теперь можно построить функционал над пространством  $Z$ .

$$(E(\sigma), \psi(\sigma)) = \int \dots \int \left[ \int_{\mathcal{L}(\sigma_2, \dots, \sigma_n)} \frac{\psi(s_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)}{P^*(s_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)} ds_1 \right] d\sigma_2 \dots d\sigma_n. \quad (3)$$

Так же как и в (3), можно показать, что преобразование Фурье от этого функционала есть фундаментальное решение уравнения (1), которое при  $x_1 > 0$  есть обычная функция, определенная при помощи выражения

$$\mathcal{E}(x_1, \dots, x_n) = \int \dots \int \left[ \int_{\mathcal{L}(\sigma_2, \dots, \sigma_n)} \frac{e^{-x_1 \tau_1} \exp(i \sum x_j \sigma_j)}{P^*(s_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)} ds_1 \right] d\sigma_2 \dots d\sigma_n.$$

Но при  $x_1 > 0$  этот интеграл есть  $k$  раз непрерывно дифференцируемая функция.



В общем случае многочлен  $P(s_1, \dots, s_n)$  может быть записан в виде

$$P(s_1, \dots, s_n) = s_1^q P_0(s_2, \dots, s_n) + s_1^{q-1} P_1(s_2, \dots, s_n) + \dots + P_q(s_2, \dots, s_n).$$

В комплексном пространстве  $s_2, \dots, s_n$  мы можем построить «лестницу Хёрмандера»  $H$ , на которой  $|P_0^*(s_2, \dots, s_n)| > C > 0$  (см. (3) и (2), стр. 131). При этом для любого  $\psi(s_1, s_2, \dots, s_n) \in Z$  будет

$$\int_H \psi(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_2 \dots ds_n = \int \psi(s_1, \tau_2, \dots, \tau_n) d\tau_2 \dots d\tau_n.$$

Теперь мы можем повторить все наши рассуждения, заменив всюду точки пространства  $(s_2, \dots, s_n)$  точками многообразия  $H$ . В частности, вместо (3) будем иметь, что

$$(E(\sigma), \psi(\sigma)) = \int \dots \int_H \left[ \int_{\mathcal{L}(s_2, \dots, s_n)} \frac{\psi(s_1, s_2, \dots, s_n)}{P^*(s_1, s_2, \dots, s_n)} ds_1 \right] ds_2 \dots ds_n.$$

Доказательство теоремы 2. Пусть  $\varphi(x)$  есть финитная бесконечно дифференцируемая функция, которая равна нулю вне области  $V \setminus W$  и при  $x \in V \setminus W$  равна единице, если только расстояние от  $x$  до границы области  $V \setminus W$  больше  $\varepsilon$ . Рассмотрим произведение  $\varphi(x)u(x)$ . Так как  $u(x)$  в  $V \setminus W$  есть решение уравнения (1), то

$$P\left(i \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, i \frac{\partial}{\partial x_n}\right) \varphi(x)u(x) = f_1(x) + f_2(x),$$

где  $f_1(x)$  есть бесконечно дифференцируемая финитная функция, а носитель  $f_2(x)$  расположен в  $\varepsilon$ -окрестности множества  $W$ . Пусть  $\mathcal{E}(x)$  есть произвольное фундаментальное решение уравнения (1). В этом случае

$$\varphi(x)u(x) = (f_1(x) + f_2(x)) * \mathcal{E}(x) = f_1(x) * \mathcal{E}(x) + f_2(x) * \mathcal{E}(x). \quad (4)$$

Слагаемое  $f_1(x) * \mathcal{E}(x)$  есть обычная бесконечно дифференцируемая функция (см. (2), стр. 174). Рассмотрим

$$f_2(x) * \mathcal{E}(x) = \int_{W+\varepsilon} f_2(\xi) \mathcal{E}(x - \xi) d\xi.$$

Если  $x \notin W + \varepsilon$ , то  $x - \xi$  находится по одну сторону от некоторой гиперплоскости  $\omega$ . Пусть  $\mathcal{E}(x)$  есть фундаментальное решение, которое в полупространстве, образованном гиперплоскостью  $\omega$ , есть обычная  $k$  раз непрерывно дифференцируемая функция. В этом случае  $f_2(x) * \mathcal{E}(x)$  есть  $k - q$  раз непрерывно дифференцируемая функция, где  $q$  — порядок обобщенной функции  $f_2(x)$ . Так как  $k$  мы можем выбрать произвольно, то  $f_2(x) * \mathcal{E}(x)$  есть достаточно гладкая функция. Из равенства (4) получаем, что  $u(x)$  есть бесконечно дифференцируемая функция при  $x \in V \setminus W$ .

Утверждение теоремы 1 вытекает из теоремы 2 и леммы М. С. Аграновича.

В заключение автор выражает благодарность проф. Г. Е. Шилову за поставку задачи и ряд ценных указаний.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. С. Агранович, ДАН, 128, № 3 (1959). <sup>2</sup> И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Пространства основных и обобщенных функций, М., 1958. <sup>3</sup> Г. Е. Шиллов, УМН, 14, в. 5 (89) (1959).

В. Ю. КРЫЛОВ

# ОБ ОДНОЙ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕОРЕМЕ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 29 XII 1960)

Целью настоящей заметки является доказательство следующей предельной теоремы.

**Теорема 1.** Пусть  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots$  — последовательность взаимно независимых случайных величин, заданных, вообще говоря, неположительными плотностями вероятности  $p_k(x)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), удовлетворяющими условиям:

1) При любом  $k$  ( $k = 1, 2, \dots$ )

$$\int p_k(x) dx = 1, \quad \int x p_k(x) dx = 0, \dots, \quad \int x^{2q-1} p_k(x) dx = 0, \\ \int x^{2q} p_k(x) dx = (-1)^{q+1} b_k^{2q}.$$

2) Существует постоянная  $C$  такая, что при любом  $n$  справедливо неравенство

$$\sum_{k=1}^n \int x^{2q} |p_k(x)| dx < C \sum_{k=1}^n \left| \int x^{2q} p_k(x) dx \right|.$$

3) Для любого  $\lambda > 0$  предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{B_n^{2q}} \sum_{k=1}^n \int_{|x| > \lambda B_n} x^{2q} |p_k(x)| dx = 0,$$

где  $B_n^{2q} = \sum_{k=1}^n b_k^{2q}$ .

4) Предел

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \max_{\substack{1 \leq k \leq n \\ 1 \leq n < \infty}} \frac{1}{B_n^{2q}} \int_{|x| \leq \varepsilon B_n} x^{2q} |p_k(x)| dx = 0.$$

Тогда, если  $P_n(x)$  — плотность вероятности нормированной суммы

$\xi_n = \frac{1}{B_n} \sum_{k=1}^n \xi_k$ , то существует предел  $P(x)$

$$P(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-t^{2q}/(2q)! + itx} dt.$$

Предел понимается в смысле слабой сходимости над пространством  $Z$ .

Прежде чем приступить к доказательству, заметим, что если условие 1) относится скорее к постановке задачи, а условия 2) и 3) являются аналогами обычных условий ограниченности дисперсии суммы и условия Линдеберга (см., например, (1, 2)), то условие 4) не имеет аналога и связано с неположительностью плотностей вероятности  $p_k(x)$ .

Наметим теперь доказательство теоремы 1. Для удобства введем новые обозначения. Пусть  $p_{nk}(x)$  — плотность вероятности случайной величины



$\xi_{nk} = \frac{1}{B_n} \xi_k$  ( $1 \leq k \leq n$ ;  $n = 1, 2, \dots$ ). Условия 1) — 4) теоремы 1 в этих обозначениях принимают вид:

1) При любых  $k$  ( $1 \leq k \leq n$ ) и  $n = 1, 2, \dots$

$$\int p_{nk}(x) dx = 1, \quad \int x p_{nk}(x) dx = 0, \dots, \int x^{2q-1} p_{nk}(x) dx = 0,$$

$$\int x^{2q} p_{nk}(x) dx = (-1)^{q+1} \frac{b_k^{2q}}{B_n^{2q}}.$$

2) Существует постоянная  $C$  такая, что при любом  $n$

$$\sum_{k=1}^n \int x^{2q} |p_{nk}(x)| dx < C.$$

3) Для любого  $\lambda > 0$  предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n \int_{|x| > \lambda} x^{2q} |p_{nk}(x)| dx = 0.$$

4) Предел

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \max_{\substack{1 \leq k \leq n \\ 1 \leq n < \infty}} \int_{|x| \leq \varepsilon} x^{2q} |p_{nk}(x)| dx = 0.$$

Обозначим через  $f_{nk}(t)$  характеристическую функцию  $\xi_{nk}$ , а через  $\varphi_n(t) = \prod_{k=1}^n f_{nk}(t)$  характеристическую функцию суммы  $\xi_n = \frac{1}{B_n} \sum_{k=1}^n \xi_k = \sum_{k=1}^n \xi_{nk}$ .

Покажем, что для  $|t| \leq T$  равномерно по  $k$  ( $1 \leq k \leq n$ ) предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} f_{nk}(t) = 1$ . Действительно, в силу условия 1),

$$f_{nk}(t) - 1 = \int \left( e^{itx} - 1 - itx - \dots - \frac{(itx)^{2q-1}}{(2q-1)!} \right) p_{nk}(x) dx,$$

следовательно,

$$|f_{nk}(t) - 1| \leq \frac{t^{2q}}{(2q)!} \int x^{2q} |p_{nk}(x)| dx.$$

Разбивая область интегрирования на  $|x| \leq \varepsilon$  и  $|x| > \varepsilon$ , замечаем, что интеграл по  $|x| \leq \varepsilon$  может быть сделан, в силу условия 4), сколь угодно малым за счет выбора  $\varepsilon > 0$  (равномерно по  $n$ ), а интегралы по  $|x| > \varepsilon$  стремятся к нулю при  $n \rightarrow \infty$  по условию 3).

Следовательно,  $f_{nk}(t) \rightarrow 1$  при  $|t| \leq T$  и при  $n \rightarrow \infty$  равномерно по  $k$  ( $1 \leq k \leq n$ ). В частности, для  $|t| \leq T$  и достаточно больших  $n$  будет выполнено неравенство  $\max_{1 \leq k \leq n} |f_{nk}(t) - 1| < 1/2$ .

Пусть

$$\ln \varphi_n(t) = \sum_{k=1}^n (f_{nk}(t) - 1) + R_n,$$

где

$$R_n = \sum_{k=1}^n \sum_{s=2}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s} (f_{nk}(t) - 1)^s.$$

Для достаточно больших  $n$  в силу последнего неравенства справедлива оценка

$$|R_n| \leq \sum_{k=1}^n \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{2} |f_{nk}(t) - 1|^s = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \frac{|f_{nk}(t) - 1|^2}{1 - |f_{nk}(t) - 1|} < \\ < \sum_{k=1}^n |f_{nk}(t) - 1|^2 \leq \max_{1 \leq k \leq n} |f_{nk}(t) - 1| \sum_{k=1}^n |f_{nk}(t) - 1|.$$

Но так как, по условию 2),

$$\sum_{k=1}^n |f_{nk}(t) - 1| \leq \frac{t^{2q}}{(2q)!} \sum_{k=1}^n \int x^{2q} |p_{nk}(x)| dx < C \frac{t^{2q}}{(2q)!},$$

то  $R_n \rightarrow 0$  ( $n \rightarrow \infty$ ) равномерно по  $k$  ( $1 \leq k \leq n$ ) для  $|t| \leq T$ . Пусть теперь  $\sum_{k=1}^n (f_{nk}(t) - 1) = -\frac{t^{2q}}{(2q)!} + p_n$ , где

$$p_n = \frac{t^{2q}}{(2q)!} + \sum_{k=1}^n \int (e^{itx} - 1 - itx - \dots - \frac{(itx)^{2q-1}}{(2q-1)!}) p_{nk}(x) dx.$$

По условию 1)

$$p_n = \sum_{k=1}^n \int (e^{itx} - 1 - itx - \dots - \frac{(itx)^{2q}}{(2q)!}) p_{nk}(x) dx = \Sigma_1 + \Sigma_2,$$

где в  $\Sigma_1$  интегрирование проводится по области  $|x| \leq \varepsilon$ , а в  $\Sigma_2$  — по  $|x| > \varepsilon$ . Так как  $|p_n| \leq |\Sigma_1| + |\Sigma_2|$ , оценим по модулю  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$ . Справедливы оценки:

$$|\Sigma_1| \leq \frac{t^{2q+1}}{(2q+1)!} \varepsilon \sum_{k=1}^n \int_{|x| \leq \varepsilon} x^{2q} |p_{nk}(x)| dx \leq \frac{t^{2q+1}}{(2q+1)!} \varepsilon C \quad \text{по условию 2);}$$

$$|\Sigma_2| \leq 2 \frac{t^{2q}}{(2q)!} \sum_{k=1}^n \int_{|x| > \varepsilon} x^{2q} |p_{nk}(x)| dx \rightarrow 0 \quad (n \rightarrow \infty) \quad \text{по условию 3).}$$

Следовательно, для любого  $|t| \leq T$  предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} p_n = 0$ , а значит

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \ln \varphi_n(t) = -\frac{t^{2q}}{(2q)!}.$$

А так как  $P_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{itx} \varphi_n(t) dt$ , то из доказанного следует, что  $P_n(x) \rightarrow P(x)$  ( $n \rightarrow \infty$ ) в смысле слабой сходимости над  $Z$  (см. (3, 4)).

Чтобы получить более сильную сходимости функций  $P_n(x)$ , нужно наложить, кроме условий 1) — 4) теоремы 1, условия, аналогичные достаточным условиям для устойчивости разностных схем (см., например, (5)). Так, например, верна следующая

**Теорема 2.** Пусть для  $p_k(x)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) выполнены условия 1) — 4) теоремы 1 и пусть, кроме того, верно неравенство

5)  $|f_{nk}(t)| \leq \left(1 + \frac{A}{n}\right) \left(\frac{n}{n+t}\right)^\alpha$  ( $k = 1, \dots, n$ ) при всех  $k, t$  ( $-\infty < t < \infty$ ) и любом  $\alpha > 0$ . Тогда  $P_n(x) \rightarrow P(x)$  ( $n \rightarrow \infty$ ) в среднем.

Действительно, в этом случае существует при всех  $t$  предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n(t)$ ,

так как  $\varphi_n(t) = \prod_{k=1}^n f_{nk}(t)$ , причем этот предел принадлежит  $L_2$ . Кроме того,

так как утверждение теоремы 1 остается в силе, то  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n(t) = \exp \left\{ -\frac{t^{2q}}{(2q)!} \right\}$ .



Из этого, в силу изометричности в  $L_2$  оператора преобразования Фурье, следует утверждение теоремы 2.

Отметим некоторые очевидные свойства предельной плотности вероятности  $P(x)$ .

**Свойство 1.** Подобно тому как фундаментальное решение уравнения теплопроводности при любом  $t$  является законом Гаусса, решение уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^{2q} u}{\partial x^{2q}}$$

при любом  $t$  имеет вид рассмотренной предельной плотности вероятности  $P(x)$ .

**Свойство 2.** Предельный закон, определяемый плотностью вероятности  $P(x)$ , является безгранично делимым.

**Свойство 3.** Предельный закон, определяемый плотностью вероятности  $P(x)$ , является устойчивым.

Сформулированные теоремы устанавливают связь между центральной предельной теоремой теории вероятностей и предельным поведением разностных схем, аппроксимирующих дифференциальные уравнения (см. также (6)).

В заключение приношу искреннюю благодарность И. М. Гельфанду и М. А. Евграфову за внимание к работе.

Поступило  
27 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, М., 1954. <sup>2</sup> Б. В. Гнеденко, А. Н. Колмогоров, Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, М.—Л., 1949. <sup>3</sup> И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Обобщенные функции и действия над ними, М., 1958. <sup>4</sup> И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Пространства обобщенных функций, М., 1958. <sup>5</sup> Р. Д. Рихтмайер, Разностные методы решения краевых задач, М., 1960. <sup>6</sup> А. И. Жуков, УМН, 14, в. 3 (87) (1959).

В. КУЗЬМИНОВ

## О КОНТИНУУМАХ $V^n$

(Представлено академиком П. С. Александровым 23 II 1961)

П. С. Александров доказал <sup>(1)</sup>, что любой  $n$ -мерный бикомпакт содержит  $n$ -мерное канторово многообразие. Им же было предложено следующее усиление понятия канторова многообразия:  $n$ -мерный бикомпакт  $X$  называется континуумом  $V^n$ , если для любой пары непересекающихся открытых множеств  $H$  и  $G$  в  $X$  существует такое покрытие  $\omega$  пространства  $X$ , что никакая перегородка  $C$ , разделяющая множества  $H$  и  $G$ , не может быть  $\omega$ -отображена в  $(n - 2)$ -мерный полиэдр. В работе <sup>(2)</sup> П. С. Александров доказал, что любой  $n$ -мерный компакт содержит континуум  $V^n$ , и поставил задачу: выяснить, во всяком ли  $n$ -мерном бикомпакте содержится континуум  $V^n$ . В настоящей заметке дается положительное решение этой задачи.

Пусть  $X$  — бикомпакт,  $A$  — его замкнутое подмножество. Через  $H^q(X, A)$  обозначим  $q$ -мерную группу когомологий Александрова — Чеха пары  $(X, A)$  с коэффициентами в произвольной группе  $G$ , которую мы будем предполагать фиксированной. Когомологическую размерность бикомпакта  $X$  по области коэффициентов  $G$  будем обозначать через  $cd_G X$ .

**Определение 1.** Бикомпакт  $X$  в точке  $a \in X$  образует  $q$ -мерное препятствие, если существует такая окрестность  $V$  точки  $a$ , что для любой окрестности  $U$  точки  $a$ , содержащейся в  $V$ , гомоморфизм  $i^*: H^q(X, X \setminus U) \rightarrow H^q(X, X \setminus V)$ , индуцированный отображением вложения  $(X, X \setminus V) \rightarrow (X, X \setminus U)$ , нетривиален.

**Определение 2.** Точка  $a$  бикомпакта  $X$ ,  $cd X = q$ , называется основной, если для любой достаточно малой окрестности  $W$  точки  $a$  гомоморфизм  $i^*: H^{q-1}(\overline{W}) \rightarrow H^{q-1}(\dot{W})$  не является отображением на всю группу  $H^{q-1}(\dot{W})$  (через  $\overline{W}$  и  $\dot{W}$  обозначаются соответственно замыкание и граница множества  $W$ ).

Определения, эквивалентные этим, были даны П. С. Александровым для компактов, лежащих в евклидовом пространстве.

**Теорема 1.** Пусть  $X$  — бикомпакт,  $cd X = n$ ; тогда существуют в  $X$  такие замкнутые множества  $Y$  и  $A$  и открытое в  $Y$  множество  $H$ , что выполнены следующие условия:

1°.  $H$  состоит из основных точек бикомпакта  $Y$ .

2°.  $\overline{H} = Y$ ;  $H$  содержит бикомпакт, когомологическая размерность которого равна  $n$ .

3°. В любой точке  $a \in H$  бикомпакт  $X$  образует  $n$ -мерное препятствие.

4°. Для любых открытых в  $Y$  множеств  $G_1$  и  $G_2$  существует такое покрытие  $\omega$  пространства  $Y$ , что для любой перегородки  $C$ , разделяющей множества  $G_1$  и  $G_2$ , гомоморфизм  $\pi_\omega: N_{\omega|C}, N_{\omega|C \cap A} \rightarrow H^{n-1}(C, C \cap A)$  нетривиален.

Здесь через  $N_{\omega|C}$  обозначен нерв покрытия, высекаемого покрытием  $\omega$  на множестве  $C$ , аналогичный смысл имеет обозначение  $N_{\omega|C \cap A}$ ;  $\pi_\omega$  обозна-



чает гомоморфизм проекции группы когомологий нерва покрытия пары  $(C, C \cap A)$  в предельную группу прямого спектра, определяющего группу когомологий  $H^{n-1}(C, C \cap A)$ .

**Доказательство.** Так как  $\text{cd } X = n$ , то существует замкнутое подмножество  $B$  бикомпакта  $X$ , для которого  $H^n(X, B) \neq 0$ . Пусть  $e \in H^n(X, B)$  и  $e \neq 0$ .

Используя непрерывность спектральных групп когомологий, найдем такой бикомпакт  $Y \subset X$ , что образ элемента  $e$  при гомоморфизме  $i^*: H^n(X, B) \rightarrow H^n(Y, Y \cap B)$  не равен нулю, а для любого собственного замкнутого подмножества  $Y'$  бикомпакта  $Y$  образ элемента  $e$  при гомоморфизме  $i_1: H^n(X, B) \rightarrow H^n(Y_1, Y_1 \cap B)$  равен нулю. Пусть  $A = Y \cap B$ ,  $H = Y \setminus B$  и  $i^*e = e_1$ . Покажем, что множества  $Y$ ,  $A$  и  $H$  удовлетворяют всем требованиям теоремы.

Пусть  $a \in H$  и  $W$  — такая окрестность точки  $a$  в бикомпакте  $Y$ , что  $\bar{W} \cap A = \emptyset$ . Рассмотрим аддиционную последовательность триады  $(Y, \bar{W}, Y \setminus \bar{W})$ . Учитывая, что  $\bar{W} \cap (Y \setminus \bar{W}) = \dot{W}$  и  $\bar{W} \cap A = \emptyset$ , эта последовательность может быть написана следующим образом:

$$\begin{aligned} H^{n-1}(\bar{W}) + H^{n-1}(Y \setminus \bar{W}, A) &\xrightarrow{\psi} H^{n-1}(\dot{W}) \xrightarrow{\Delta} \\ &\rightarrow H^n(Y, A) \xrightarrow{\varphi} H^n(\bar{W}) + H^n(Y \setminus \bar{W}, A). \end{aligned}$$

Так как образ элемента  $e$  в группе когомологий собственного замкнутого подмножества бикомпакта  $Y$  при гомоморфизме, индуцированном вложением, равен нулю, то  $\varphi(e_1) = 0$ . Из точности последовательности вытекает существование элемента  $e_2 \in H^{n-1}(\dot{W})$ , для которого  $\Delta e_2 = e_1$ . Тогда образ гомоморфизма  $\psi$ , а следовательно, и гомоморфизма  $i_2^*: H^{n-1}(\bar{W}) \rightarrow H^{n-1}(\dot{W})$  не содержит элемента  $e_2$ , тем самым утверждение 1<sup>о</sup> доказано.

Допустим, что  $\bar{H} \neq Y$ . Тогда  $A$  содержит открытое в  $Y$  множество  $M$ . По теореме вырезания отображение  $i^*: H^n(Y, A) \rightarrow H^n(Y \setminus M, A \setminus M)$  является изоморфизмом, что, однако, противоречит свойству «минимальности» бикомпакта  $Y$ . Таким образом,  $\bar{H} = Y$ .

В силу точности последовательности  $H^{n-1}(\bar{W}) \xrightarrow{i_2^*} H^{n-1}(\dot{W}) \xrightarrow{\partial} H^n(\bar{W}, \dot{W})$  элемент  $\partial e_2$  отличен от нуля, и потому группа  $H^n(\bar{W}, \dot{W})$  нетривиальна.

Таким образом, множество  $H$  содержит бикомпакт  $\bar{W}$ , когомологическая размерность которого равна  $n$ , и утверждение 2<sup>о</sup> доказано.

Пусть  $a \in H$ ,  $V = X \setminus A$  и  $U$  — окрестность точки  $a$ , содержащаяся в  $V$ . Рассмотрим коммутативную диаграмму:

$$\begin{array}{ccccc} H^n(X, X \setminus U) + H^n(X, Y) & \xrightarrow{\psi} & H^n(X, (X \setminus U) \cap Y) & \xrightarrow{\Delta} & 0 \\ & & \downarrow j^* & & \\ H^n(X, B) & \xrightarrow{l^*} & H^n(X, A) & & \\ \downarrow i^* & \nearrow m^* & \downarrow k^* & & \\ H^n(Y, A) & & H^n((X \setminus U) \cap Y, A) & & \end{array}$$

Верхняя строка этой диаграммы является отрезком относительной аддиционной когомологической последовательности триады  $(X, X \setminus U, Y)$ , последний столбец является отрезком когомологической последовательности тройки  $(X, (X \setminus U) \cap Y, A)$ , а  $i^*$ ,  $j^*$ ,  $k^*$ ,  $l^*$ ,  $m^*$  — отображения групп когомологий, индуцированные отображениями вложения. Пусть  $e \in H^n(X, B)$  — ранее выбранный элемент. Тогда  $m^*l^*e = e_1$ ,  $e_1 \neq 0$ . Следовательно,  $l^*e \neq 0$ . Далее,  $k^*l^*e = 0$  в силу свойства «минимальности» множества  $Y$ . Из точности столбца и строки диаграммы следует существование таких элементов

$e_3 \in H^n(X, (X \setminus U) \cap Y)$  и  $(e_4, e_5) \in H^n(X, X \setminus U) + H^n(X, Y)$ , для которых  $j^*e_3 = l^*e$  и  $\psi(e_4, e_5) = e_3$ . Но  $\psi(e_4, e_5) = -i_4^*e_4 + i_4^*e_5$ , где  $i_3^*: H^n(X, X \setminus U) \rightarrow H^n(X, (X \setminus U) \cap Y)$  и  $i_4^*: H^n(X, Y) \rightarrow H^n(X, (X \setminus U) \cap Y)$ . Если  $j^*i_3^*e_4 = 0$ , то  $m^*j^*i_4^* = e_1$ . Но гомоморфизм  $m^*j^*i_4^*: H^n(X, Y) \rightarrow H^n(Y, A)$ , очевидно, тривиален. Следовательно,  $j^*i_3^*e_4 \neq 0$ , и потому гомоморфизм  $j^*i_3^*: H^n(X, X \setminus U) \rightarrow H^n(X, X \setminus V)$  нетривиален. Таким образом, утверждение 3° доказано.

Пусть  $G_1$  и  $G_2$  — непересекающиеся открытые в  $Y$  множества;  $F_1 = Y \setminus G_2$  и  $F_2 = Y \setminus G_1$ ;  $C$  — перегородка, разделяющая множества  $G_1$  и  $G_2$ , а  $F_3$  и  $F_4$  — такие замкнутые множества, что  $F_3 \cap F_4 = C$  и  $G_2 \subseteq Y \setminus F_3$ ,  $G_1 \subseteq Y \setminus F_4$ .

Рассмотрим коммутативную диаграмму

$$\begin{array}{ccccc} H^{n-1}(F_1 \cap F_2, F_1 \cap F_2 \cap A) & \xrightarrow{\Delta} & H^n(Y, A) & \xrightarrow{\psi} & H^n(F_1, F_1 \cap A) + H^n(F_2, F_2 \cap A) \\ \downarrow i^* & & \downarrow & & \downarrow \\ H^{n-1}(C, C \cap A) & \xrightarrow{\Delta} & H^n(Y, A) & & H^n(F_3, F_3 \cap A) + H^n(F_4, F_4 \cap A) \end{array}$$

Строки этой диаграммы являются отрезками аддиционных кохомологических последовательностей триад  $(Y, F_1, F_2)$  и  $(Y, F_3, F_4)$ .

Пусть  $e_1$  — выбранный ранее элемент группы  $H^n(Y, A)$ . Тогда  $\psi(e_1) = 0$ , и потому в группе  $H^{n-1}(F_1 \cap F_2, F_1 \cap F_2 \cap A)$  существует такой элемент  $e_6$ , что  $\Delta e_6 = e_1$ . Выберем такое покрытие  $\omega$  пространства  $Y$ , что элемент  $e_6$  содержится в образе гомоморфизма  $\pi_\omega: H^{n-1}(N_{\omega|F_1 \cap F_2}, N_{\omega|F_1 \cap F_2 \cap A}) \rightarrow H^{n-1}(F_1 \cap F_2, F_1 \cap F_2 \cap A)$ . Если  $f$  — такой элемент группы  $H^{n-1}(N_{\omega|F_1 \cap F_2}, N_{\omega|F_1 \cap F_2 \cap A})$ , что  $\pi_\omega f = e_6$  и  $g = i^*f$ , где  $i: H^{n-1}(N_{\omega|F_1 \cap F_2}, N_{\omega|F_1 \cap F_2 \cap A}) \rightarrow H^{n-1}(N_{\omega|C}, N_{\omega|C \cap A})$  — отображение, индуцированное вложением нервов покрытий, то  $\pi_\omega g = \pi_\omega i^*f = i^*\pi_\omega f = i^*e_6$ . Так как  $\Delta i^*e_6 = e_1$ , то  $i^*e_6 \neq 0$ , и потому гомоморфизм  $\pi_\omega: H^{n-1}(N_{\omega|C}, N_{\omega|C \cap A}) \rightarrow H^{n-1}(C, C \cap A)$  нетривиален. Тем самым теорема 1 полностью доказана.

**Следствие 1.** Бикомпакт  $X$  имеет кохомологическую размерность  $n$  тогда и только тогда, когда он хотя бы в одной точке образует  $n$ -мерное препятствие и ни в какой точке не образует препятствия большей размерности.

**Следствие 2.** Пусть  $X$  — бикомпакт,  $\text{cd } X = n$ . Тогда  $X$  содержит бикомпакт  $Y$ , являющийся замыканием открытого в нем множества  $N$ , все точки которого являются основными точками бикомпакта  $Y$ .

**Следствие 3.** Множество точек, в которых  $n$ -мерный бикомпакт образует  $n$ -мерное препятствие, содержит  $n$ -мерный бикомпакт.

Следствия 1 и 2 являются обобщениями известных теорем П. С. Алесандрова о гомологической размерности компактов.

**Теорема 2.** Всякий  $n$ -мерный бикомпакт  $X$  содержит континуум  $V^n$ .

**Доказательство.** Покажем, что, если в теореме 1 в качестве области коэффициентов  $G$  принять группу  $Z$  целых чисел, то бикомпакт  $Y$ , существование которого утверждается в теореме 1, является континуумом  $V^n$ . В самом деле, в рассматриваемом случае  $\text{cd } X = \dim X = n$ . Для любых открытых в  $Y$  множеств  $G_1$  и  $G_2$  согласно теореме 1 найдется такое покрытие  $\omega$ , что отображение  $\pi_\omega: H^{n-1}(N_{\omega|C}, N_{\omega|C \cap A}) \rightarrow H^{n-1}(C, C \cap A)$  нетривиально для любой перегородки  $C$ , разделяющей множества  $G_1$  и  $G_2$ . Пусть  $f$  — некоторое  $\omega$ -отображение перегородки  $C$  в полиэдр размерности  $n - 2$ . Тогда в покрытие  $\omega|C$  можно вписать покрытие  $\alpha$  кратности  $n - 1$ . Для такого покрытия  $\alpha$  имеют место соотношения  $H^{n-1}(N_{\alpha|C}, N_{\alpha|C \cap A}) = 0$  и  $\pi_\omega = \pi_\alpha \pi_\omega^\alpha$ . Так как гомоморфизм  $\pi_\omega$  нетривиален, то и гомоморфизм  $\pi_\alpha: H^{n-1}(N_{\alpha|C}, N_{\alpha|C \cap A}) \rightarrow H^{n-1}(C, C \cap A)$  нетривиален.



Это противоречит тому, что  $H^{n-1}(N_{\alpha|C}, N_{\alpha|C \cap A}) = 0$ . Следовательно,  $\omega$ -отображения  $f$  указанного вида не существует, и потому  $Y$  — континуум  $V^n$ .

Пользуюсь случаем выразить благодарность И. А. Шведову за большую помощь, оказанную мне при написании этой работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> P. Alexandroff, Proc. Roy. Soc. London, A 189, 11 (1947). <sup>2</sup> P. Alexandroff, Monatsh. f. Math., 61, № 1, 67 (1957). <sup>3</sup> П. Александров, УМН, 4, в. 6 (1949). <sup>4</sup> E. Cohen, Duke Math. J., 21, 209 (1954). <sup>5</sup> Н. Стинрод, Э. Эйленбергер, Основания алгебраической топологии, М., 1958.

Р. Г. МАМЕДОВ

ПРИБЛИЖЕНИЕ ФУНКЦИЙ ОБОБЩЕННЫМИ ЛИНЕЙНЫМИ  
ОПЕРАТОРАМИ ЛАНДАУ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 24 II 1961)

1. Пусть  $f(t)$  определена и интегрируема на  $[0, 1]$ . Положим

$$L_n(f; x) = L_n[f(t); x] = \frac{kn^{1/2k}}{\Gamma(1/2k)} \int_0^1 f(t) [1 - (t - x)^{2k}]^n dt, \quad (1)$$

где  $k$  — любое целое положительное число.

Очевидно, линейный оператор (1) переводит каждую функцию  $f(t)$  в алгебраический полином степени  $\leq 2kn$ . При  $k = 1$  линейный оператор (1) превращается в классический сингулярный интеграл Ландау, который используется при доказательстве теоремы Вейерштрасса (см., например, (1, 2)).

В этой заметке мы изучаем приближение функций линейными операторами (1) на  $(0, 1)$  и на основе (1) строим другие линейные операции, аппроксимирующие на бесконечных интервалах  $(0, \infty)$  и  $(-\infty, \infty)$  данную функцию.

2. Пусть  $0 < a, b < 1$  и  $0 < q < 1$  — любые числа. Тогда справедливы следующие утверждения:

**Теорема 1.** Если  $f(x)$  непрерывна на  $[0, 1]$ , то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} L_n(f; x) = f(x) \quad (2)$$

равномерно на любом  $a \leq x \leq b$ .

**Теорема 2.** Если  $f(x)$  определена на  $[0, 1]$  и  $f(x) \in L([0, 1])$ , то предельное равенство (2) справедливо во всех точках непрерывности функции  $f(x)$  из  $(0, 1)$ .

**Теорема 3.** Если  $f(x)$  непрерывна на  $[0, 1]$ , то

$$|L_n(f; x) - f(x)| \leq \left[ \frac{\Gamma(1/k)}{\Gamma(1/2k)} + 1 \right] \omega_f\left(\frac{1}{n^{1/2k}}\right) + O\left(\frac{1}{n^q}\right)$$

равномерно на  $[a, b]$ , где  $\omega_f(\delta)$  — модуль непрерывности функции  $f(x)$ .

**Теорема 4.** Если в точке  $t = x \in (0, 1)$  функция  $f(t)$  имеет вторую конечную производную  $f''(x)$ , то справедливо равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{1/k} [L_n(f; x) - f(x)] = \frac{f''(x) \Gamma(3/2k)}{2\Gamma(1/2k)} (k > 1),$$

т. е.

$$L_n(f; x) - f(x) = \frac{f''(x) \Gamma(3/2k)}{2\Gamma(1/2k)} \frac{1}{n^{1/k}} + o\left(\frac{1}{n^{1/k}}\right).$$

**Теорема 5.** Пусть  $f(x)$  дифференцируема на  $[0, 1]$   $N$  раз. Если  $f^{(N)}(x)$  непрерывна на  $[0, 1]$ , то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{d^N L_n(f; x)}{dx^N} = f^{(N)}(x) \quad (3)$$

равномерно на любом  $[a, b] \subset (0, 1)$ .

**Теорема 6.** Если  $f(x) \in L^p([0, 1])$  ( $p \geq 1$ ), то

$$\|L_n(f; x) - f(x)\|_p = \left\{ \int_0^1 |L_n(f; x) - f(x)|^p dx \right\}^{1/p} \rightarrow 0$$

при  $n \rightarrow \infty$ .

Доказательства теорем 1 — 5 основываются на следующих леммах.

**Лемма 1.** Равномерно на  $[a, b]$  справедливо равенство

$$L_n(1; x) = 1 + O\left(\frac{1}{n^q}\right).$$

**Лемма 2.** Равномерно на  $[a, b]$  справедливо равенство

$$L_n[(t-x)^2; x] = \frac{\Gamma(3/2k)}{\Gamma(1/2k)} \frac{1}{n^{1/k}} + O\left(\frac{1}{n^{q+1/k}}\right).$$

**Лемма 3.** Равномерно на  $[a, b]$  справедливо равенство

$$L_n(|t-x|; x) = \frac{\Gamma(1/k)}{\Gamma(1/2k)} \frac{1}{n^{1/2k}} + O\left(\frac{1}{n^{q+1/k}}\right).$$

Справедливость некоторых из этих теорем следует также из общих теорем П. П. Коровкина <sup>(2)</sup> и из теорем, содержащихся в <sup>(3, 4)</sup>.

Теорема 6 следует из общей теоремы Орлича <sup>(5)</sup>.

3. Очевидно, операции (1) аппроксимируют функции на конечном отрезке. Однако их можно видоизменить так, чтобы они служили аппроксимирующими средствами для приближения функций на бесконечных интервалах.

**Теорема 7.** Если функция  $f(x)$  определена и ограничена на  $(0, \infty)$  и такая, что существует

$$P_n(f; x) = \frac{kn^{1/2k}}{\Gamma(1/2k)} \int_0^1 f(n^\alpha t) \left[1 - \left(t - \frac{x}{n^\alpha}\right)^{2k}\right]^n dt \quad (4)$$

$$(k, n = 1, 2, \dots),$$

где  $\alpha$  — фиксированное положительное число,  $0 < \alpha < 1/2k$ , то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_n(f; x) = f(x) \quad (5)$$

в каждой точке  $t = x \in (0, \infty)$  непрерывности функции  $f(x)$ .

Кроме того, если  $f(x)$  непрерывна на  $(0, \infty)$ , то предельное равенство (5) равномерно на любом отрезке  $[c, d]$ , содержащемся внутри интервала  $(0, \infty)$ .

**Теорема 8.** Если функция  $f(x)$  определена и ограничена на  $(-\infty, \infty)$  и кроме того существует

$$P_n^*(f; x) = \frac{kn^{1/2k}}{\Gamma(1/2k)} \int_{-1}^1 f(n^\alpha t) \left[1 - \left(t - \frac{x}{n^\alpha}\right)^{2k}\right]^n dt \quad (6)$$

$$(k, n = 1, 2, \dots),$$

где  $0 < \alpha < 1/2k$ , то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_n^*(f; x) = f(x) \quad (7)$$

в каждой точке  $t = x \in (-\infty, \infty)$  непрерывности функции  $f(x)$ .



Кроме того, если  $f(x)$  непрерывна на  $(-\infty, \infty)$ , то равенство (7) равномерно на любом отрезке  $[c, d]$ , содержащемся внутри интервала  $(-\infty, \infty)$ .

При  $k = 1$  из теоремы 8 следует теорема Л. С. Нсу<sup>(6)</sup>.

4. Аналогично для аппроксимации функций от нескольких переменных на конечных и бесконечных областях строятся линейные операции. Например, в пространстве  $m$  измерений линейные операторы (1) и (6) берутся соответственно в следующем виде:

$$L_n(f; x_1, \dots, x_m) = \left[ \frac{kn^{1/2k}}{\Gamma(1/2k)} \right]^m \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t_1, \dots, t_m) \times \\ \times \prod_{j=1}^m [1 - (t_j - x_j)^{2k}]^n dt_1 \dots dt_m; \\ P_n^*(f; x_1, \dots, x_m) = \left[ \frac{kn^{1/2k}}{\Gamma(1/2k)} \right]^m \int_0^1 \dots \int_0^1 f(n^\alpha t_1, \dots, n^\alpha t_m) \times \\ \times \prod_{j=1}^m \left[ 1 - \left( t_j - \frac{x_j}{n^\alpha} \right)^{2k} \right]^n dt_1 \dots dt_m,$$

где  $0 < \alpha < 1/2k$ .

Утверждения, аналогичные теоремам 1 — 5, имеют место также для приближения функций на отрезке  $[0, 1]$  следующим сумматорным аналогом оператора (1):

$$L_n(f; x) = \frac{k}{n^{2k-1} \Gamma(1/2k)} \sum_{j=0}^n f\left(\frac{j}{n}\right) \left[ 1 - \left( \frac{j}{n} - x \right)^{2k} \right]^n.$$

Для приближения функций в  $L^p([0, 1])$  строится соответствующий линейный оператор.

Теоремы 7 и 8 справедливы соответственно для сумматорных аналогов операторов (4) и (6):

$$Q_n(f; x) = \frac{k}{n^{2k-1} \Gamma(1/2k)} \sum_{j=0}^n f\left(\frac{j}{n^\alpha}\right) \left[ 1 - \left( \frac{j}{n} - \frac{x}{n^\beta} \right)^{2k} \right]^n; \\ Q_n^*(f; x) = \frac{k}{n^{2k-1} \Gamma(1/2k)} \sum_{j=-n}^n f\left(\frac{j}{n^\alpha}\right) \left[ 1 - \left( \frac{j}{n} - \frac{x}{n^\beta} \right)^{2k} \right]^n \\ (\alpha + \beta = 1, \alpha > 0, \beta > 0).$$

Заметим, что указанные линейные операции, вообще говоря, дают худший порядок приближения функций по сравнению с некоторыми известными линейными операциями. Однако они дают возможность конструировать линейные операции, аппроксимирующие данную функцию на любом конечном и бесконечном интервале.

Институт математики и механики  
Академии наук АзербССР

Поступило  
21 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Гончаров, Теории интерполирования и приближения функций, М., 1954. <sup>2</sup> П. П. Коровкин, Линейные операторы и теория приближений, М., 1959. <sup>3</sup> Р. Г. Мамедов, ДАН, **128**, № 3 (1959). <sup>4</sup> Р. Г. Мамедов, ДАН, **128**, № 4 (1959). <sup>5</sup> W. Orlicz, Studia Math., **5**, 127 (1934). <sup>6</sup> Л. С. Нсу, Чехосл. матем. журн., **9** (84), № 4 (1959).

В. МЕЛЬНИКОВ

# ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЛАСТИ ЗАХВАТА ДЛЯ СИСТЕМЫ, БЛИЗКОЙ К ГАМИЛЬТОНОВОЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 21 II 1961)

Исследование некоторых физических процессов <sup>(1, 2)</sup> приводит к следующей задаче. Пусть дана система дифференциальных уравнений с малым параметром  $\varepsilon$

$$\dot{x} = -\frac{\partial H}{\partial y} + \varepsilon f(x, y, t, \varepsilon), \quad \dot{y} = \frac{\partial H}{\partial x} + \varepsilon g(x, y, t, \varepsilon), \quad (\text{I}_\varepsilon)$$

где  $H = H(x, y)$  — аналитическая функция  $x$  и  $y$ , а  $f(x, y, t, \varepsilon)$  и  $g(x, y, t, \varepsilon)$  — аналитические функции  $x, y, \varepsilon$ , непрерывные вместе с первой производной по  $t$  и периодические по  $t$  с периодом  $2\pi$ . Пусть далее точка  $(x_c, y_c)$  будет положением равновесия типа центр системы  $(\text{I}_0)$  (система  $(\text{I}_0)$  получается из системы  $(\text{I}_\varepsilon)$  при  $\varepsilon = 0$ ). Это означает (см. <sup>(3)</sup>, стр. 301), что существует окрестность точки  $(x_c, y_c)$ , не содержащая других положений равновесия, такая, что траектория, выходящая из любой отличной от  $(x_c, y_c)$  точки этой окрестности, замкнута. Нас будет интересовать случай, когда замкнутые траектории системы  $(\text{I}_0)$  не заполняют всей плоскости  $(x, y)$ . Более того, мы предположим, что максимальная окрестность точки  $(x_c, y_c)$ , заполненная замкнутыми траекториями системы  $(\text{I}_0)$  лежит в ограниченной части плоскости. Тогда, как известно <sup>(4)</sup>, существует граница, отделяющая на плоскости  $(x, y)$  замкнутые траектории от незамкнутых. Эта граница состоит из конечного числа траекторий, каждая из которых при  $t \rightarrow \pm\infty$  стремится к некоторому положению равновесия типа седла (Здесь, как и всюду в дальнейшем, предполагается, что все положения равновесия системы  $(\text{I}_0)$  простые, т. е. если в точке  $(x_r, y_r)$   $\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial y} = 0$ , то  $\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial y}\right)^2 \neq 0$ ).

Задача состоит в том, чтобы для произвольно выбранного момента времени  $t_0$  найти на плоскости  $(x_0, y_0)$  множество точек, из которых при  $t = t_0$  выходят колеблющиеся решения.

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $(x_s, y_s)$  — произвольное положение равновесия типа седла системы  $(\text{I}_0)$ . Тогда существует замена переменных вида

$$x = x_s + \alpha (u + \varepsilon p(t, \varepsilon)) \cos \varphi - \frac{1}{\alpha} (v + \varepsilon q(t, \varepsilon)) \sin \varphi,$$

$$y = y_s + \alpha (u + \varepsilon p(t, \varepsilon)) \sin \varphi + \frac{1}{\alpha} (v + \varepsilon q(t, \varepsilon)) \cos \varphi,$$

где  $\alpha$  и  $\varphi$  — постоянные, а функции  $p(t, \varepsilon)$  и  $q(t, \varepsilon)$  — аналитические по  $\varepsilon$  в окрестности  $\varepsilon = 0$ , периодические по  $t$  с периодом  $2\pi$  и обладающие непрерывными частными производными по  $t$  до второго порядка включительно. такая, что в новых переменных система  $(\text{I}_\varepsilon)$  примет вид:

$$\dot{u} = \lambda v - \frac{\partial \tilde{H}}{\partial v} + \varepsilon \tilde{f}(u, v, t, \varepsilon) \quad \dot{v} = \lambda u + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial u} + \varepsilon \tilde{g}(u, v, t, \varepsilon), \quad (\text{II}_\varepsilon)$$

где  $\lambda > 0$ ,  $f(0, 0, t, \varepsilon) = g(0, 0, t, \varepsilon) \equiv 0$ , а разложение функции  $\tilde{H} = \tilde{H}(u, v)$  в окрестности точки  $(0, 0)$  начинается с членов не ниже третьего порядка.

Систему  $(\Pi_\varepsilon)$  будем называть стандартной формой системы  $(I_\varepsilon)$  в окрестности седла. Приведенная теорема позволяет сформулировать следующее основное определение.

Решение  $(u_\varepsilon(t), v_\varepsilon(t))$  системы  $(\Pi_\varepsilon)$  назовем граничным, если оно определено при всех  $t$ , больших некоторого  $t_0$ ,  $|u_\varepsilon(t)| + |v_\varepsilon(t)| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$  и существует такой момент времени  $t_1$ , что при всех  $t > t_1$  выполнены условия:  $\frac{d}{dt} |u_\varepsilon(t)| < 0$  и  $\frac{d}{dt} |v_\varepsilon(t)| < 0$ . Это определение, очевидно, имеет смысл и при комплексных значениях параметра  $\varepsilon$ . Используя теорему 1, нетрудно установить, что нужно понимать под граничной траекторией системы  $(I_\varepsilon)$ .

Для произвольно заданного момента времени  $t_0$  обозначим через  $\Gamma_\varepsilon(t_0)$  множество точек на плоскости  $(x_0, y_0)$  таких, что при  $t = t_0$  из них выходят граничные траектории системы  $(I_\varepsilon)$ .

**Теорема 2.** Пусть  $\Delta = \tilde{E}^2 \setminus \Gamma_\varepsilon(t_0)$ , где  $\tilde{E}^2$  есть произвольная ограниченная часть плоскости  $(x_0, y_0)$ , из которой выброшены изолированные точки множества  $\bar{\Gamma}_\varepsilon(t_0) \setminus \Gamma_\varepsilon(t_0)$ , и пусть  $\Delta' \subset \Delta$  — произвольное линейно-связное множество. Предположим, что в множестве  $\Delta'$  существует точка  $(x_0, y_0)$ , из которой при  $t = t_0$  выходит колеблющееся решение системы  $(I_\varepsilon)$ . Тогда при достаточно малых  $\varepsilon$  любое другое решение системы  $(I_\varepsilon)$ , выходящее при  $t = t_0$  из произвольной точки, принадлежащей  $\Delta'$ , также будет колеблющимся.

Из теоремы 2 следует, что для того, чтобы найти колеблющиеся решения системы  $(I_\varepsilon)$ , нужно найти  $\Gamma_\varepsilon(t_0)$ . С помощью некоторого развития идей работы <sup>(5)</sup> могут быть доказаны следующие две теоремы.

**Теорема 3.** Существуют  $\varepsilon_0 > 0$  и  $\delta_0 > 0$  такие, что для любых комплексных  $\varepsilon$  и  $u_0$ , удовлетворяющих условиям  $|\varepsilon| < \varepsilon_0$ ,  $|u_0| < \delta_0$ , и любого  $t_0$  существует и единственно решение  $(u_\varepsilon(t), v_\varepsilon(t))$  системы  $(\Pi_\varepsilon)$  такое, что  $u_\varepsilon(t_0) = u_0$ ,  $\frac{d}{dt} |u_\varepsilon(t)| < 0$  и  $\frac{d}{dt} |v_\varepsilon(t)| < 0$  при всех  $t \geq t_0$  и  $|u_\varepsilon(t)| + |v_\varepsilon(t)| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ .

**Теорема 4.** Существуют  $\varepsilon_1 > 0$  и  $\delta_1 > 0$  такие, что для любых комплексных  $\varepsilon$  и  $u_0$ , удовлетворяющих условиям:  $|\varepsilon| < \varepsilon_1$ ,  $|u_0| < \delta_1$ , и любого  $t_0$  решение  $(u_\varepsilon(t), v_\varepsilon(t))$  системы  $(\Pi_\varepsilon)$ , удовлетворяющее условиям:  $u_\varepsilon(t_0) = u_0$ ,  $\frac{d}{dt} |u_\varepsilon(t)| < 0$  и  $\frac{d}{dt} |v_\varepsilon(t)| < 0$  при всех  $t \geq t_0$ ;  $|u_\varepsilon(t)| + |v_\varepsilon(t)| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ , обладает непрерывными частными производными по  $\mu = \operatorname{Re} \varepsilon$  и  $\nu = \operatorname{Im} \varepsilon$ , которые удовлетворяют условиям Коши — Римана при всех  $t \geq t_0$ .

Теорема 4 вместе с теоремой 1 позволяют вычислять граничные траектории системы  $(I_\varepsilon)$  путем разложения их в ряд по степеням параметра  $\varepsilon$  в некоторой, вообще говоря, «малой» окрестности исследуемого положения равновесия типа седла. Однако, пользуясь теоремой Пуанкаре (см. <sup>(6)</sup>, стр. 153—160), можно показать, что граничные траектории системы  $(I_\varepsilon)$  будут аналитическими функциями параметра  $\varepsilon$  и в «большой» окрестности положения равновесия типа седла, так как полученные разложения граничных траекторий по степеням параметра  $\varepsilon$  будут сходиться и при  $t < t_0$  на любом конечном отрезке  $[t_0 - T, t_0]$  ( $T > 0$ ), если  $\varepsilon$  достаточно мало. Этого оказывается достаточно для доказательства следующей теоремы.

**Теорема 5.** Пусть  $G_\varepsilon$  — максимальная окрестность точки  $(x_\varepsilon, y_\varepsilon)$ , заполненная замкнутыми траекториями системы  $(I_0)$ . Занумеруем целыми числами от единицы до  $n$  все положения равновесия типа седла, лежащие на границе области  $G_\varepsilon$ , в том порядке, в каком они расположены на границе при обходе вдоль границы области  $G_\varepsilon$  в направлении движения часовой стрелки, и предположим, что движение по замкнутым траекториям системы  $(I_0)$ ,



лежащим в области  $G_c$ , также происходит по часовой стрелке (если это не так, то заменой  $t$  на  $-t$  этого всегда можно достигнуть). Обозначим через  $(x_i(t), y_i(t))$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) решение системы  $(I_0)$ , которое при  $t \rightarrow -\infty$  стремится к  $i$ -му положению равновесия типа седла, а при  $t \rightarrow +\infty$  стремится к  $(i+1)$ -му положению равновесия типа седла (при  $i=n$  под  $(i+1)$ -м положением равновесия нужно понимать 1-е положение равновесия), и пусть

$$I_i(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \{f(x_i(t), y_i(t), t - t_0, 0) \dot{y}_i(t) - g(x_i(t), y_i(t), t - t_0, 0) \dot{x}_i(t)\} dt$$

таковы, что  $\sum_{i=1}^n \int_0^{2\pi} I_i(t_0) dt_0 > 0$ . Пусть далее для  $\delta > 0$   $G_{c,\delta}^- \subset G_c$  есть

множество точек из области  $G_c$ , лежащих на расстоянии большем  $\delta$  от границы области  $G_c$ , а  $G_{c,\delta}^+ \supset G_c$  есть  $\delta$ -окрестность множества  $\bar{G}_c$ . Тогда при достаточно малых  $\varepsilon > 0$  найдется  $\delta(\varepsilon) > 0$  такое, что все решения системы  $(I_\varepsilon)$ , выходящие при  $t = t_0$  из области  $G_{c,\delta(\varepsilon)}^-$ , будут колеблющимися, а их траектории при  $t \geq t_0$  не выходят из области  $G_{c,\delta(\varepsilon)}^+$ , причем  $\delta(\varepsilon) \rightarrow 0$  при  $\varepsilon \rightarrow +0$ .

В заключение пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность С. В. Фоминой за помощь при выполнении этой работы.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
1 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. Sansone, Rend. Acc. Naz. Dei. XI, Ser. IV, 8, 1 (1957). <sup>2</sup> Ю. С. Саясов, В. К. Мельников, ЖТФ, 30, в. 6, 656 (1960). <sup>3</sup> А. Пуанкаре, Окрывых, определяемых дифференциальными уравнениями, М.—Л., 1947. <sup>4</sup> Н. А. Сахарников, Прикл. матем. и мех., 15, в. 3, 349 (1951). <sup>5</sup> В. К. Мельников, Матем. сборн., 49 (91) в. 4, 353 (1959). <sup>6</sup> В. В. Голубев, Лекции по аналитической теории дифференциальных уравнений, М.—Л., 1950.

С. В. НАГАЕВ

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ОДНОРОДНЫХ МАРКОВСКИХ ПРОЦЕССОВ С ДИСКРЕТНЫМ ВРЕМЕНЕМ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 23 II 1961)

Пусть  $\xi_n$  — марковский процесс с дискретным временем. Случайные величины  $\xi_n$  принимают значения из некоторого абстрактного пространства  $X$ , на котором определена  $\sigma$ -алгебра  $F_X$ . Переходную вероятность за  $n$  шагов обозначим через  $p^{(n)}(x, B)$ ,  $x \in X$ ,  $B \in F_X$ .

Пусть процесс  $\xi_n$  удовлетворяет следующим условиям:

А. Существуют  $A \in F_X$ , конечная мера  $\varphi(\cdot)$  на  $AF_X$  с  $\varphi(A) > 0$ ,  $k_0 \geq 1$  и  $\delta > 0$  такие, что

$$p_0^{(k_0)}(x, y) \geq \delta > 0$$

для  $x \in A$ ,  $y \in A$ , где  $AF_X$  —  $\sigma$ -алгебра на  $A$ , состоящая из множеств  $AB$ ,  $B \in F_X$ ;  $p_0^{(k_0)}(x, y)$  — плотность абсолютно непрерывной относительно  $\varphi(\cdot)$  компоненты  $p^{(k_0)}(x, \cdot)$ .

$$B. \quad \text{Pr} \{ \xi_n \in X - A, n = k_0, 2k_0, \dots, | \xi_0 = x \} = 0$$

для всех  $x \in X - A$ .

Условия А, В более эффективны, нежели условия Деблина <sup>(2)</sup>, и обеспечивают большую аналогию со случаем счетных цепей Маркова <sup>(1)</sup>.

Пусть  $v$  — первое из чисел  $nk_0$ ,  $n > 0$ , для которых  $\xi_{nk_0} \in A$ . Положим

$$q_A^{(n)}(x, C) = \text{P} \{ \xi_v \in C, v = nk_0 | \xi_0 = x \},$$

$$q_A(x, C) = \sum_{n=1}^{\infty} q_A^{(n)}(x, C),$$

$$\mu_A(x, C) = \sum_{n=1}^{\infty} n q_A^{(n)}(x, C).$$

Пусть  $q_A(\cdot)$  — стационарное распределение, соответствующее переходной функции  $q_A(x, C)$ ,  $x \in A$ ,  $C \in AF_X$ , существование которого вытекает из условия А.

**Теорема 1.** Если

$$\int_A \mu_A(x, A) q_A(dx) < \infty,$$

то существует стационарное распределение  $p(\cdot)$  такое, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p^{(n)}(x, B) = p(B)$$

для любого  $B \in F_X$ .

Можно показать, что условие А необходимо для справедливости теоремы 1, если  $F_X$  сепарабельна.

**Т е о р е м а 2.** Если

$$\int_A \mu_A(x, A) q_A(dx) = \infty,$$

то существует возрастающая последовательность  $E_m \in F_X$  такая, что  $\lim_{m \rightarrow \infty} E_m = X$ ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p^{(n)}(x, E_j) = 0, \quad j = 1, 2, \dots,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n p^{(k)}(x, E_m) = \infty,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \sum_{k=1}^n p^{(k)}(x, E_m) / \sum_{k=1}^n p^{(k)}(y, E_m) \right] = 1$$

для любых  $x, y$ .

**Т е о р е м а 3.** Если выполнены условия теоремы 1 и  $F_X$  сепарабельна, то

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \sup_{B \in F_X} |p^{(n)}(x, B) - p(B)| = 0.$$

Пусть  $f(x)$  — действительная функция, измеримая относительно  $F_X$ . Положим

$$M_{k_0}(x, C) = \mathbf{M} \left\{ \sum_{k=1}^v f(\xi_k) \mid \xi_0 = x, \xi_v \in C \right\} q(x, C),$$

$$M_{k_0} = \int_A M_{k_0}(x, A) q_A(dx),$$

$$B_{k_0}(x) = \mathbf{M} \left\{ \left[ \sum_{k=1}^v f(\xi_k) \right]^2 \mid \xi_0 = x \right\},$$

$$\bar{B}_{k_0}(x) = \mathbf{M} \left\{ \left[ \sum_{k=1}^v (f(\xi_k) - M_{k_0}) \right]^2 \mid \xi_0 = x \right\}.$$

Пусть

$$\begin{aligned} \sigma_{k_0}^2 = & \int_A \bar{B}_{k_0}(x) q_A(dx) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \int_A q_A(dx_1) \int_A [M_{k_0}(x_1, dx_2) - \\ & - M_{k_0} q_A(x_1, dx_2)] \int_A [M_{k_0}(x_3, A) - M_{k_0}] q_A^{(k)}(x_2, dx_3). \end{aligned}$$

**Т е о р е м а 4.** Если  $\sum_{n=1}^{\infty} n q_A^{(n)}(x, A)$  равномерно сходится на  $A$ ,

$$\limsup_{y \rightarrow \infty} \sup_{x \in A} \mathbf{P}(|f(\xi_j)| > y \mid \xi_0 = x) = 0, \quad j = 1, 2, \dots,$$

$$\int_A B_{k_0}(x) q_A(dx) < \infty$$



и  $\sigma_{k_0}^2 > 0$ , то при любом начальном распределении.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Pr \left\{ \frac{1}{\sigma_{k_0}} \sqrt{\frac{k_0}{n}} \sum_{k=1}^n [f(\xi_k) - M_{k_0}] \leq u \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-\lambda^2/2} d\lambda.$$

Теорема 4 является обобщением известной теоремы Деблина<sup>(3)</sup>. Заметим, что  $\sigma_{k_0}^2$  может существовать и в том случае, когда

$$\int_X f^2(x) p(dx) = \infty.$$

Уже в силу одного этого обстоятельства теорема 4 не может рассматриваться как следствие центральной предельной теоремы для стационарных процессов, поскольку последняя доказывается в предположении конечности дисперсии<sup>(4, 5)</sup>.

Институт математики им. В. И. Романовского  
Академии наук УзССР

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Колмогоров, Матем. сборн., 1 (43), 607 (1936). <sup>2</sup> W. Doeblin, Ann. Sci. Ecole Norm. Sup. (3), 37 (1940). <sup>3</sup> W. Doeblin, Bull. Soc. Math. France, 66, 210 (1938). <sup>4</sup> M. Rosenblatt, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 42, № 1 (1956). <sup>5</sup> И. А. Ибрагимов, ДАН, 125, № 4 (1959).

М. З. СОЛОМЯК

# ОБ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ ОПЕРАТОРАХ НА ДВУМЕРНЫХ МНОГООБРАЗИЯХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 25 II 1961)

1. Пусть  $D$  — плоская область или достаточно гладкая ориентируемая замкнутая поверхность в трехмерном евклидовом пространстве. В  $D$  рассматривается эллиптический оператор

$$Au = \sum_{l=0}^s A_l(M) \frac{\partial^s u}{\partial x^l \partial y^{s-l}} + Tu, \quad (1)$$

где  $u$  — вектор с  $p$  составляющими;  $A_l(M)$  — квадратные  $p \times p$ -матрицы; их элементы предполагаются комплексными функциями, непрерывно зависящими от точки  $M \in D$ . Символом  $Tu$  обозначена совокупность младших членов. В пространственном случае дифференцирование ведется по отношению к местным ортогональным координатам на поверхности. Эллиптичность оператора (1) означает, что при  $M \in D$  для всех вещественных  $\lambda$  выполняется условие

$$\left| \det \left[ \sum_{l=0}^s A_l(M) h_x^l h_y^{s-l} \lambda^{s-l} \right] \right| \geq c_0 (1 + \lambda^2)^{sp/2}, \quad (2)$$

где  $h_x, h_y$  — масштабы вдоль осей  $x, y$  в точке  $M$ .

В левой части соотношения (2) стоит полином степени  $m = sp$  вида

$$P_m(M, \lambda) = \sum_{l=0}^m a_l(M) h_x^l h_y^{m-l} \lambda^{m-l}. \quad (3)$$

При переходе к другой ортогональной системе  $(\xi, \eta)$ , составляющей с прежней в точке  $M$  угол  $\alpha$ , полином (3) принимает вид

$$P'_m(M, \lambda) = \sum_{l=0}^m a_l(M) [h_\xi \cos \alpha - \lambda h_\eta \sin \alpha]^l [h_\xi \sin \alpha + \lambda h_\eta \cos \alpha]^{m-l}. \quad (4)$$

Полиномы (3), преобразующиеся по формуле (4) и удовлетворяющие условию вида (2), будем называть эллиптическими; множество всех эллиптических полиномов порядка  $m$  на  $D$  обозначим через  $E_m(D)$ . Символом  $E_s^p(D)$  будем обозначать множество всех эллиптических операторов вида (1).

В настоящей заметке исследована алгебраическая структура полиномов из  $E_m(D)$ , а также выяснено строение компонент связности в множестве  $E_s^1(D)$ .

**Теорема 1.** Пусть  $D$  — достаточно гладкая ориентируемая замкнутая поверхность, не гомеоморфная тору. Тогда любой эллиптический поли-

ном на  $D$  имеет четный порядок, и его корни поровну распределены между верхней и нижней полуплоскостями комплексной плоскости.

Для уравнений с многими независимыми переменными аналогичная теорема доказана Я. Б. Лопатинским <sup>(1)</sup>; для систем класса  $E_1^p$  на двумерной сфере этот результат без доказательства приведен в статье А. И. Вольперта <sup>(2)</sup>. На плоскости (а также на торе) существуют, как известно, эллиптические полиномы, не удовлетворяющие этому условию, например полином  $P(\lambda) = \lambda - i$ , соответствующий оператору Коши — Римана.

**Теорема 2.** Пусть поверхность  $D$  удовлетворяет условиям теоремы 1. Тогда множество компонент связности в  $E_s^1(D)$  при  $s$  нечетном пусто, а при  $s$  четном изоморфно группе  $\nabla^1$ -гомологий поверхности  $D$  по целочисленному полю коэффициентов\*.

**Теорема 3.** Пусть  $D$  — плоская область или поверхность, гомеоморфная тору. Тогда множество  $E_s^1(D)$  при любом  $s$  распадается на классы, определяемые числом корней характеристического полинома, лежащих в верхней полуплоскости. Каждый класс, в свою очередь, распадается на компоненты связности, множество которых изоморфно группе  $\nabla^1(D, J_0)$ .

2. Наметим ход доказательства. Пусть  $\frac{h_x}{h_y} \lambda_l(M)$  — корни полинома (3). Рассмотрим однопараметрическое семейство полиномов

$$P_m(M, \lambda; t) = a_m(M; t) \prod_{l=1}^m [\lambda h_y - \lambda_l(M; t) h_x], \quad 0 \leq t \leq 1, \quad (5)$$

где

$$\frac{h_x}{h_y} \lambda_l(M; t) = \frac{(2-t) h_x \lambda_l(M) \pm i t h_y}{\pm \frac{h_x}{i} t \lambda_l(M) + (2-t) h_y}. \quad (6)$$

Знак в (6) берется совпадающим со знаком при  $\text{Im } \lambda_l(M)$ . Очевидно, что  $\lambda_l(M; 0) = \lambda_l(M)$ ;  $\frac{h_x}{h_y} \lambda_l(M; 1) = \pm i$ . Формула (6) инвариантна относительно ортогонального преобразования координат.

Пользуясь этим обстоятельством, нетрудно подобрать коэффициент  $a_m(M; t)$  так, чтобы удовлетворялись следующие условия:  $a_m(M; t)$  непрерывен и не обращается в 0 на  $D \times [0, 1]$ ;  $a_m(M; 0)$  совпадает со старшим коэффициентом полинома (3);  $|a_m(M; 1)| \equiv 1$ . Этим условиям можно удовлетворить независимо от того, допускает или нет поверхность  $D$  единую координатную сетку без особых точек. Легко видеть, что полиномы (5) остаются эллиптическими при всех  $t \in [0, 1]$ . Тем самым установлено, что полином (3) можно одновременно на всем  $D$  без нарушения свойства эллиптичности и непрерывности коэффициентов соединить параметром с полиномом вида

$$Q_m(M; \lambda) = e^{i\theta(M)} (\lambda h_y - i h_x)^k (\lambda h_y + i h_x)^{m-k}, \quad (7)$$

где  $k$  — число корней полинома (3) в верхней полуплоскости.

Применяя формулу (4), находим, что при повороте системы координат на угол  $\alpha$  аргумент  $\theta(M)$  в (7) приобретает приращение, равное  $(2k - m)\alpha$ . Из этого легко следует, что в случае  $m \neq 2k$  направления, составляющие с осью  $x$  углы  $\varphi_n(M) = \frac{\theta(M) + 2\pi n}{m - 2k}$  ( $n = 0, \dots, m - 2k - 1$ ), инвариантны относительно преобразования координат. Тем самым на  $D$  определено  $|m - 2k|$ -значное поле касательных направлений, непрерывно зависящее от точки  $M \in D$ . Накрывая  $D$  многолистной поверхностью, на которой поле однозначное, и применяя теорему о касательных векторных полях на много-

\* Относительно топологической терминологии см., например, <sup>(3)</sup>.



образиях, приходим к выводу, что на поверхности, не гомеоморфной тору, необходимо  $m = 2k$ . Это доказывает теорему 1.

Заметим далее, что при  $m = 2k$  аргумент  $\theta(M)$  не зависит от выбора системы координат. Следовательно, на поверхностях, не гомеоморфных тору, два эллиптических полинома порядка  $m$  принадлежат одной компоненте связности тогда и только тогда, когда соответствующие им отображения  $M \rightarrow \theta(M)$  гомотопны. Отображение  $M \rightarrow \theta(M)$  сопоставляет каждому одномерному циклу на  $D$  целое число, равное приращению  $\theta(M)$  при обходе цикла, деленному на  $2\pi$ ; при этом любому циклу, гомологичному нулю, соответствует нулевое приращение. Каждый класс гомотопных между собой отображений  $M \rightarrow \theta(M)$  порождает гомоморфизм группы  $\Delta^1(D, J_0)$  в аддитивную группу целых чисел; множество всех таких гомоморфизмов есть группа  $\nabla^1(D, J_0)$ . Для доказательства теоремы 2 остается заметить, что строение множества операторов  $E_s^1(D)$  и множества полиномов  $E_s(D)$  одинаково.

В условиях теоремы 3 возможно любое распределение корней между полуплоскостями; поведение аргумента  $\theta(M)$  можно исследовать в любой координатной системе, заданной на всем  $D$ . После этих замечаний доказательство теоремы 3 очевидно.

3. Одно уравнение эллиптического типа с комплексными коэффициентами эквивалентно эллиптической системе двух уравнений с действительными коэффициентами. С другой стороны, всякую эллиптическую систему двух уравнений с действительными коэффициентами можно продолжением по параметру преобразовать в систему, сводимую к одному уравнению. Таким образом, теоремы 2 и 3 характеризуют также строение множества всех эллиптических систем двух уравнений с действительными коэффициентами. Для систем в плоских односвязных областях гомотопическая классификация проведена Б. В. Боярским (4).

4. Следуя И. М. Гельфанду (5), мы включаем два оператора в один гомотопический класс, если их можно соединить параметром без нарушения непрерывности коэффициентов и свойства эллиптичности. Автор полагает, что для случая, когда группа  $\nabla^1(D, J_0)$  нетривиальна, такое определение не является вполне естественным. Например, в кольце  $r_1^2 \leq x^2 + y^2 \leq r_2^2$  операторы  $\Delta u$  и  $e^{i\psi} \Delta u$  ( $\psi$  — полярный угол точки  $M(x, y)$ ) принадлежат разным компонентам, в то время как, очевидно, свойства разрешимости для уравнений с этими операторами одинаковы.

В заключение выражаю глубокую признательность проф. В. А. Рохлину за ценные консультации.

Поступило  
22 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., 5, № 2 (1953). <sup>2</sup> А. И. Вольперт, ДАН, 133, № 1 (1960). <sup>3</sup> В. Г. Болтянский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 47 (1955). <sup>4</sup> Б. В. Боярский, Бюлл. Польск. Акад. наук, сер. матем., астр. и физ., 7, № 9 (1959). <sup>5</sup> И. М. Гельфанд, УМН, 15, № 3 (1960).

В. Я. УРМ

# О НЕОБХОДИМЫХ И ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ РАЗНОСТНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 10 II 1961)

В настоящей заметке мы укажем необходимые и достаточные условия устойчивости разностных систем вида

$$u_p^{n+1,k} = \sum_{j,l} a_{p,j} u_j^{n,k+l}, \quad (1)$$

$p, j = 1, 2, \dots, m$ ;  $l$  ограничено, с начальными данными из класса  $\{l_2\}$  с нормой

$$\|u_p^n\| = \left\{ \sum_{k=-\infty}^{+\infty} |u_p^{n,k}|^2 \right\}^{1/2}.$$

Разностной системе (1) преобразованием Фурье можно сопоставить систему

$$U^n(t) = A^n(t) U^0(t), \quad (2)$$

где  $t = e^{is}$ .

Нами была сформулирована <sup>(1)</sup> теорема о возможности приведения матрицы с аналитическими элементами к треугольному виду преобразованием подобия с невырожденной аналитической матрицей перехода. В связи с этой теоремой следует сделать несколько замечаний.

**З а м е ч а н и е 1.** Если в точке  $s = s_0$  собственные значения разбиваются на группы, в каждой из которых они равны между собой, то матрица может быть приведена в окрестности  $s = s_0$  к клеточно-треугольному виду с числом клеток, равным числу групп собственных значений.

**З а м е ч а н и е 2.** При возведении в степень клеточно-треугольной матрицы каждая клетка возводится в степень независимо от других.

Предположим, что собственные значения матрицы  $A(t)$  удовлетворяют условиям:  $|\lambda_i| < q_0 < 1$  вне некоторой окрестности точки  $s = 0$ , а внутри нее  $\lambda_i$  являются аналитическими функциями параметра  $s$ .

Как мы показали <sup>(1)</sup>, асимптотическое поведение решения системы (1) будет определяться матрицей  $A_0(t)$ , элементы которой совпадают с  $A(t)$  внутри окрестности  $s = 0$  и тождественно равны нулю вне ее.

Пусть в окрестности точки  $s = 0$  нами установлено преобразование подобия, в результате которого получена система:

$$\bar{U}^n(t) = \bar{A}_0(t) \bar{U}^0(t), \quad (3)$$

где  $\bar{A}_0(t)$  — треугольная матрица.

Всякая треугольная матрица может быть представлена в виде  $D + N$ , где  $D$  — диагональная, а  $N$  — нильпотентная матрицы. По индукции может быть установлена следующая формула:

$$(D + N)^n = D^n + N^{(1)} + N^{(2)} + \dots + N^{(k-1)}, \quad (4)$$

где  $N^{(p)}$  —  $p$ -я степень матрицы  $N$ , элементы которой домножены на некоторые функции от  $\lambda_i$ , а  $k$  — порядок матрицы  $N$ . Пусть  $N = \{a_{ik}\}$ , где  $a_{ik}$ , лежащие на главной диагонали и выше ее, тождественно равны нулю. Тогда

$$N^{(1)} = \{a_{ik}\delta_{ik}^n\}, \quad N^{(2)} = \left\{ \sum_{i < p < k} a_{ip}a_{pk}\delta_{ipk}^n \right\}, \dots,$$

где

$$\begin{aligned} \delta_{ik}^n &= \lambda_i^n / (\lambda_i - \lambda_k) + \lambda_k^n / (\lambda_k - \lambda_i), \\ \delta_{ipk}^n &= \lambda_i^n / (\lambda_i - \lambda_p) (\lambda_i - \lambda_k) + \lambda_p^n / (\lambda_p - \lambda_i) (\lambda_p - \lambda_k) + \\ &+ \lambda_k^n / (\lambda_k - \lambda_p) (\lambda_k - \lambda_i). \end{aligned} \quad (5)$$

Мы назвали  $(1)$  систему  $(1)$  устойчивой, если

$$\|u_p^n\| \leq K \sum_j \|u_j^0\|. \quad (6)$$

Теперь мы выясним условия устойчивости разностной схемы, порожденной системой  $(3)$ , а тем самым схемой  $(1)$ .

**Теорема.** Для того чтобы система  $(3)$  порождала устойчивую разностную схему, необходимо и достаточно, чтобы:

I. Собственные значения матрицы  $A(t)$  в окрестности  $s = 0$  удовлетворяли неравенству  $|\lambda_i| \leq 1$  (будем считать, что в точке  $s = 0$   $|\lambda_i| = 1$  и матрица состоит из одной клетки).

Учитывая, что  $|\lambda_i| \leq 1$  и  $|\lambda_i| = 1$  при  $s = 0$ , получим

$$\begin{aligned} \lambda_k &= \exp\{u_k(s) + iv_k(s)\} = \alpha_0^{(k)} + \alpha_1^{(k)}s + \alpha_2^{(k)}s^2 + \dots + \alpha_n^{(k)}s^n + \dots, \\ \ln \lambda_k &= i \sum_{j=0}^{2q} \bar{\alpha}_j^{(k)} s^j - \beta_{2q}^{(k)} s^{2q} + \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\beta_{2q} \geq 0$ , индекс  $2q$  зависит от  $k$ .

II. Элементы матрицы  $A_0$  должны удовлетворять условиям:

Пусть  $\lambda_k$  и  $\lambda_l$  — пара собственных значений и

$$\alpha_0^{(k)} = \alpha_0^{(l)}, \quad \alpha_1^{(k)} = \alpha_1^{(l)}, \dots, \alpha_j^{(k)} = \alpha_j^{(l)}.$$

Тогда:

а) если  $j < 2q(k)$ ,  $j < 2q(l)$ , элемент  $a_{kl}$  должен иметь в точке  $s = 0$  нуль кратности не меньше чем  $j + 1$ ;

б) если  $j \geq 2q(k) = 2q(l)$ , элемент  $a_{kl}$  должен иметь в точке  $s = 0$  нуль кратности не меньше чем  $2q$ ;

с) если  $\lambda_k = \lambda_l$  и  $|\lambda_k|, |\lambda_l| \equiv 1$  во всей окрестности  $s = 0$ , элемент  $a_{kl}$  должен тождественно равняться нулю в окрестности  $s = 0$ .

Наметим доказательство теоремы.

**Достаточность.** В случае а)  $a_{kl}$  имеет нуль кратности не ниже чем  $\lambda_k - \lambda_l$ , откуда видно, что  $a_{kl}\delta_{kl}^n$  особенности не имеет, и, в силу пункта I, норма  $a_{kl}\delta_{kl}^n$  ограничена.

В случае б) при достаточно малых  $s$  выполняются неравенства

$$|\lambda_l|, |\lambda_k| \geq \exp(-nbs^{2q}), \quad |\delta_{kl}^n| \leq n \exp(-nbs^{2q}),$$

где  $b > 0$ . Отсюда имеем

$$\|a_{kl}\delta_{kl}^n\|^2 \leq K_1 n^2 \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} s^{4q} \exp(-nbs^{2q}) ds \sim K_2 n^{-1/2q}.$$

Видим, что норма  $\|a_{kl}\delta_{kl}^n\|$  с ростом  $n$  не увеличивается.



Достаточность пункта с) очевидна.

Элементы матрицы  $\bar{A}_0^n$  содержат слагаемые вида

$$a_{ik}a_{kl} \dots a_{qm}\delta_{i,k,l,\dots,q,m}^n \quad (8)$$

По индукции можно установить, что в случае выполнения условий типа II для элементов  $a_{ik}, a_{kl}, \dots, a_{qm}$  норма (8) также ограничена при  $n \rightarrow \infty$ .

**Необходимость.** Пусть не выполняются условия I и II; тогда найдутся такие начальные данные, что система (1) окажется неустойчивой. Пусть, например, в окрестности  $s = 0$   $|\lambda_k| > q_0 > 1$ . Тогда, выбирая начальные данные в виде  $U_j^0 = 1, j = k; U_j^0 = 0, j \neq k$ , получим  $\|U_k^n\|^2 \geq K_3 q_0^n \rightarrow \infty$ . Необходимость I доказана. Затем можно получить необходимость условий II для элементов  $a_{12}, a_{23}, \dots, a_{k-1,k}$ , из условий устойчивости для этих элементов следует ограниченность норм слагаемых, которые добавляются к элементам  $a_{13}, a_{24}, \dots; a_{k-2,k}$ , после чего проверяется необходимость условий II для этих элементов. Так последовательно мы исчерпаем все элементы матрицы  $\bar{A}_0$ .

Возьмем элемент  $a_{kl}$  и предположим, что не выполняется условие типа с). Тогда  $\|a_{kl}\delta_{kl}^n\| \sim K_4 n$ .

Пусть не выполняется условие b)  $a_{kl} = s^{2q-1}\tilde{a}_{kl}$ ; тогда имеет место оценка

$$\begin{aligned} \|a_{kl}\delta_{kl}^n\|^2 &\sim A \int_{-\alpha}^{+\alpha} [\exp nu_k - \exp u_l]^2 s^{4q-2k_1-2} ds + \\ &+ B \int_{-\alpha}^{+\alpha} \exp n(u_k + u_l) \sin^2 n \frac{v_k - v_l}{2} s^{4q-2k_1-2} ds. \end{aligned} \quad (9)$$

Оценивая первое слагаемое, получим

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} [\exp nu_k - \exp nu_l]^2 s^{2q-2k_1-2} ds \sim A_1 n^{\frac{1}{2q}} + A_2 n^{-\frac{k_2-1}{2q}} + A_3 n^{-\frac{2k_2-1}{2q}} + \dots, \quad (10)$$

где  $k_1 = j + 1, k_2 \geq 1$ .

Оценим второй интеграл:

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} \exp n(u_k + u_l) \sin^2 n \frac{v_k - v_l}{2} s^{4q-2k_1-2} ds \sim B_1 n^{\frac{1}{2q}} + B_2 n^{-\frac{2k_2-1}{2q}} + \dots \quad (11)$$

Видим, что  $\|\delta_{kl}^n a_{kl}\|$  растет как  $n^{\frac{1}{2q}}$ .

Предположим теперь, что в случае а) элемент  $a_{kl}$  имеет нуль  $j$ -й кратности и  $2q(k) \neq 2q(l)$ .

Интегрируя по частям, оценим первый интеграл типа (10):

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} [\exp nu_k - \exp u_l]^2 s^{-2} ds \sim C_1 e^{-nb} + C_2 n^{\frac{1}{2p}} + C_3 n^{\frac{1}{2q}} + \dots \quad (12)$$

Оценивая второй интеграл типа (11), получим

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} \exp n(u_k + u_l) \sin^2 n \frac{v_k - v_l}{2} s^{-2} ds \sim D n^{\frac{1}{j+1}}. \quad (13)$$

В том случае, когда система устойчива в силу пунктов а) и с) теоремы, эта разностная система может быть приведена к диагональному виду.

В книге <sup>(2)</sup> указаны достаточные условия устойчивости и приведены примеры, которые показывают, что ослабить эти условия, вообще говоря, невозможно. Однако существуют примеры схем, которые остаются устойчивыми при нарушении условий <sup>(2)</sup>.

Постараемся выяснить в свете сформулированной теоремы причины подобных явлений.

Пример 1.

$$u_k^{n+1} = u_{k+1}^n + u_{k-1}^n - v_k^n, \quad v_k^{n+1} = u_k^n. \quad (14)$$

Этой системе отвечает матрица

$$\bar{A}(t) = \begin{vmatrix} t & 0 \\ 1 & \frac{1}{t} \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Видим, что при  $s = 0$   $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ ; при  $s = \pi$   $\lambda_1 = \lambda_2 = -1$ , т. е. нарушается одно из условий <sup>(2)</sup>. Для устойчивости требуется, чтобы  $a_{12}$  имело нуль по меньшей мере той же кратности, что  $\lambda_1 - \lambda_2 = 2i \sin s$  в точках  $s = 0, s = \pi$ . В данном случае  $a_{12} = 1$ , необходимые и достаточные условия нарушаются. Порядок роста решения определяется асимптотикой интеграла:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 ns}{\sin^2 s} ds \sim An + B + o\left(\frac{1}{n}\right). \quad (16)$$

Пример 2.

$$\begin{aligned} u_k^{n+1} &= \frac{1}{2}(u_{k+1}^n + u_{k-1}^n) + \frac{1}{2}(v_{k+1}^n - v_{k-1}^n), \\ v_k^{n+1} &= \frac{1}{2}(u_{k+1}^n - u_{k-1}^n) + \frac{1}{2}(v_{k+1}^n + v_{k-1}^n). \end{aligned} \quad (17)$$

Матрица  $\bar{A}(t)$  имеет вид

$$\bar{A}(t) = \begin{vmatrix} t & 0 \\ \frac{1}{2}\left(t - \frac{1}{t}\right) & \frac{1}{t} \end{vmatrix}. \quad (18)$$

Ситуация подобна примеру 1, однако в точках  $s = 0, s = \pi$   $a_{12} = i \sin s$  удовлетворяет условиям устойчивости.

Поступило  
9 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Я. Урм, ДАН, 134, № 6 (1960). <sup>2</sup> В. С. Рябенский, А. Ф. Филиппов, Об устойчивости разностных уравнений, М., 1956.

П. Ф. ФИЛЬЧАКОВ

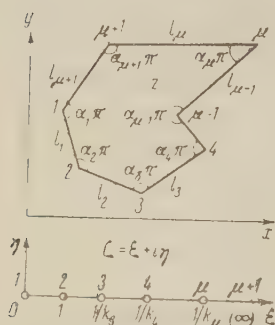
# ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ИНТЕГРАЛА КРИСТОФФЕЛЯ — ШВАРЦА

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 6 II 1961)

Проблема констант интеграла Кристоффеля — Шварца была поставлена более 90 лет назад в известных работах Э. Кристоффеля и Г. Шварца <sup>(1,2)</sup>.

Однако до настоящего времени не существует достаточно общего и простого метода их определения. В данной статье для определения этих констант применяются степенные ряды, что существенно упрощает все вычисления.

1°. Произвольный односвязный  $(\mu + 1)$ -угольник  $z$  при нормировке, указанной на рис. 1, отображается на полуплоскость  $\zeta$  при помощи интеграла Кристоффеля — Шварца:



$$z = D_1 \int \zeta^{\alpha_1-1} (1-\zeta)^{\alpha_2-1} \dots (1-k_\mu \zeta)^{\alpha_\mu-1} d\zeta + D_2, \quad (1)$$

константы которого  $k_3, k_4, \dots, k_\mu, D_1, D_2$  надо предварительно определить.

Для вычисления необходимых в дальнейшем несобственных интегралов  $I_i$  служит формула, которую получим, разлагая каждую скобку подынтегрального выражения в биномиальный ряд:

$$I_i = \int_{1/k_i}^{1/k_j} \zeta^{v_i+\beta_i-1} \left(1 - \frac{1}{k_i \zeta}\right)^{\alpha_i-1} (1 - k_j \zeta)^{\alpha_j-1} d\zeta = -\frac{\sin \pi \beta_{i-1}}{\sin \pi \beta_i} k_i^{-v_i-\beta_i} \sum_{m=0}^{\infty} b_{v_i+m}^{(i-1)} A_{j/i}^{(m)} + k_j^{-v_i-\beta_i} \sum_{m=0}^{\infty} b_{v_i-m}^{(i)} A_{j/i}^{(1)}, \quad (2)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots; \quad j = i + 1; \quad \beta_1 = \alpha_1; \quad \beta_n = \beta_{n-1} + \alpha_n - 1; \quad (3)$$

$$b_0^{(i)} = \frac{\Gamma(\beta_i) \Gamma(\alpha_j)}{\Gamma(\beta_i + \alpha_j)}; \quad \frac{b_{v+1}^{(i)}}{b_v^{(i)}} = \frac{v + \beta_i}{v + 1 + \beta_j}; \quad \frac{b_{v-1}^{(i)}}{b_v^{(i)}} = \frac{v - \beta_j}{v + 1 - \beta_i}; \quad (4)$$

$$A_{v/i}^{(m)} = \alpha_m^{(v)} \left(\frac{k_j}{k_i}\right)^m; \quad \alpha_0^{(v)} = 1; \quad \frac{\alpha_{m+1}^{(v)}}{\alpha_m^{(v)}} = \frac{m + 1 - \alpha_v}{m + 1}. \quad (5)$$

При  $\beta_i = 0, \pm 1, \dots$  формула (2) теряет смысл, но и в этом случае легко получить аналогичную формулу, в состав которой будет входить логарифмическая функция.



Согласно формуле (1) имеем

$$\begin{aligned} \frac{l_i}{|D_1|} &= \int_{1/k_i}^{1/k_j} \zeta^{\alpha_i-1} (\zeta-1)^{\alpha_s-1} \dots (k_i \zeta-1)^{\alpha_i-1} (1-k_j \zeta)^{\alpha_j-1} \dots (1-k_\mu \zeta)^{\alpha_\mu-1} d\zeta = \\ &= k_s^{\alpha_s-1} \dots k_i^{\alpha_i-1} \int_{1/k_i}^{1/k_j} \zeta^{\beta_i-1} \left(1-\frac{1}{\zeta}\right)^{\alpha_s-1} \dots \left(1-\frac{1}{k_i \zeta}\right)^{\alpha_i-1} (1-k_j \zeta)^{\alpha_j-1} \dots \\ &\quad \dots (1-k_\mu \zeta)^{\alpha_\mu-1} d\zeta. \end{aligned}$$

Разлагая в полученном подынтегральном выражении в биномиальные ряды все скобки кроме  $i$ -й и  $j$ -й и воспользовавшись затем формулой (2), получим систему уравнений для определения искомых констант интеграла Кристоффеля — Шварца:

$$\begin{aligned} \frac{M\lambda_1}{b_0^{(1)}} &= \sum_{p, \dots, m=0}^{\infty} A_{\mu \frac{\mu}{2}}^{(p)} \dots A_{4^{3/2}}^{(n)} A_{3^{3/2}}^{(m)} \bar{b}_{p+\dots+n+m}^{(1)}; \\ \frac{M\lambda_2}{b_0^{(2)}} &= k_3^{-\beta_2} \sum_{p, \dots, m=0}^{\infty} A_{\mu \frac{\mu}{3}}^{(p)} \dots A_{4^{4/3}}^{(n)} A_{2^{4/3}}^{(m)} \bar{b}_{p+\dots+n-m}^{(2)}; \\ \frac{M\lambda_3}{b_0^{(3)}} &= k_3^{\alpha_3-1} k_4^{-\beta_3} \sum_{p, \dots, m=0}^{\infty} A_{\mu \frac{\mu}{4}}^{(p)} \dots A_{2^{4/2}}^{(n)} A_{3^{4/2}}^{(m)} \bar{b}_{p+\dots+n-m}^{(3)}; \\ &\dots \dots \dots \\ k_3^{\alpha_3-1} k_4^{\alpha_4-1} \dots k_{\mu}^{-\beta_{\mu-1}} \sum_{p, \dots, m=0}^{\infty} A_{2 \frac{\mu}{2}}^{(p)} \dots A_{\mu-2}^{(n)} A_{\mu-2}^{\mu} A_{\mu-1}^m \bar{b}_{p+\dots+n-m}^{(\mu-1)}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\lambda_1 = l_1; \quad \lambda_v = \frac{1}{\sin \pi \beta_v} \sum_{j=1}^v l_j \sin \pi \beta_j; \quad M = \frac{1}{|D_1|}; \quad \bar{b}_v^{(i)} = \frac{b_v^{(i)}}{b_0^{(i)}}. \quad (7)$$

Коэффициенты  $\bar{b}$  вычисляются по тем же рекуррентным формулам (4), но при условии, что  $\bar{b}_0^{(i)} = 1$ . Все суммы в системе (6) имеют кратность, равную  $\mu - 2$ .

Исключив  $M$  из уравнений (6), определяем константы  $k_3, k_4, \dots, k_d$  методом Ньютона — Фурье. Первые приближения удобно находить по методу итераций.

2°. Рассмотрим подробнее случаи четырехугольника ( $\mu = 3$ ) и пятиугольника ( $\mu = 4$ ).

При  $\mu = 3$ , обозначая  $k_3 = k$  и учитывая, что  $k_2 = 1$ , имеем из (5):

$$A_{3^{3/2}}^{(m)} = \alpha_m^{(3)} k^m; \quad A_{2^{3/2}}^{(m)} = \alpha_m^{(2)} k^m.$$

Вводя далее новые обозначения

$$A_m = \alpha_m^{(3)} \bar{b}_m^{(1)}, \quad B_m = \alpha_m^{(2)} \bar{b}_m^{(2)} \quad (8)$$

И учитывая формулы (4), (5), (7), из системы (6) при  $\mu = 3$  получаем

$$\frac{Ml_1}{b_0^{(1)}} = \sum_{m=0}^{\infty} A_m k^m; \quad A_0 = 1; \quad \frac{A_{m+1}}{A_m} = \frac{(m+1-\alpha_2)(m+\alpha_1)}{(m+1)(m+\alpha_1+\alpha_2)}; \quad (9)$$

$$\frac{M\lambda_2}{b_2^{(0)}} = k^{-\beta_2} \sum_{m=0}^{\infty} B_m k^m; \quad B_2 = 1; \quad \frac{B_{m+1}}{B_m} = \frac{(m+1-\alpha_2)(m+\alpha_4)}{(m+1)(m+\alpha_3+\alpha_4)}. \quad (10)$$

Разделив теперь (10) на (9), находим уравнение для определения  $k$ :

$$f(k) = g - k^{\beta_2} I_c = 0, \quad (11)$$

где

$$\zeta = \frac{l_1 b_0^{(2)}}{\lambda_2 b_0^{(1)}} = \frac{l_1 \Gamma(\alpha_1 + \alpha_2) \Gamma(\beta_2) \Gamma(\alpha_3)}{\lambda_2 \Gamma(\alpha_1) \Gamma(\alpha_2) \Gamma(\beta_2 + \alpha_3)}; \quad I_c = \frac{\Sigma A_m k^m}{\Sigma B_m k^m} = \sum_{m=0}^{\infty} C_m k^m. \quad (12)$$

Коэффициенты ряда  $I_c$  определены по рекуррентным формулам ((3a), § 20)

$$C_0 = 1; \quad C_m = A_m - (B_m + C_1 B_{m-1} + \dots + C_{m-1} B_1). \quad (13)$$

Полагая в (11)  $I_c = 1$ , получаем нулевое приближение для  $k$ :

$$k_0 = g^{1/\beta_2}; \quad \beta_2 = \alpha_1 + \alpha_2 - 1; \quad \lambda_2 = l_2 + l_1 \frac{\sin \pi \alpha_1}{\sin \pi \beta_2}. \quad (14)$$

Более точные результаты дает формула первого приближения:

$$k_1 = \frac{k_0}{1 - d_2 k_0}; \quad d_2 = -\frac{C_1}{\beta_2} = \frac{\alpha_1 \alpha_3 + \alpha_2 \alpha_4}{\beta_2^2 - 1}. \quad (15)$$

Дальнейшее уточнение осуществляется по формуле Ньютона

$$k_{n+1} = k_n - \frac{f(k_n)}{f'(k_n)}; \quad f'(k) = -k^{\beta_2-1} \left( \beta_2 I_c + \sum_{m=1}^{\infty} m C_m k^m \right). \quad (16)$$

Определив константу  $k$ , находим константы  $D_1$  и  $D_2$  из уравнений (9) и (1) обычным путем (1).

Дадим теперь для константы  $k$  разложение в ряд по степеням приближений  $k_0$  и  $k_1$ . Согласно уравнениям (12), (13), (15) имеем

$$g = k^{\beta_2} \{1 - C_1 k - C_2 k^2 + \dots\}.$$

Обращая полученный ряд ((36), § 73), решаем задачу:

$$k = k_0 + d_2 k_0^2 + d_3 k_0^3 + \dots; \quad k_0 = g^{1/\beta_2}; \quad (17)$$

$$d_2 = -\frac{C_1}{\beta_2}; \quad d_3 = \frac{1}{\beta_2} \left( \frac{3 + \beta_2}{2\beta_2} C_1^2 - C_2 \right).$$

Принимая приближенно, что  $d_n \approx d_2^{n-1}$ , получаем из (17) формулу первого приближения (15), после чего, перегруппировав ряд (17) по степеням  $k_1$ , имеем:

$$k = k_1 + a_3 k_1^3 + a_4 k_1^4 + \dots; \quad a_3 = d_2^2 - d_3; \quad a_4 = d_4 - d_2^3 - 3a_3 d_2. \quad (18)$$

Аналогичным путем получаем две формулы второго приближения:

$$k_2 = k_1 (1 + a_3 k_1^2); \quad k_{II} = k_0 + \frac{d_2 k_0^2}{1 - d_3 k_0}; \quad d_{32} = \frac{d_3}{d_2}. \quad (19)$$

Таблица 1

№	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$l_2:l_1;h:l_1$	$k_{\text{точн}}$	$k_{\text{пр}}$	$k_{II}$	$k_2$
1	0,20	0,55	0,60	0,65	0,6000000	0,0552759	0,0552762	0,0552759	0,0552764
2	0,20	0,55	0,60	0,65	0,5000000	0,2126450	0,21267	0,21261	0,21273
3	0,20	0,55	0,60	0,65	0,3988633	0,5000000	0,5007	0,4983	0,5031
4	0,55	0,60	0,65	0,20	0,4216054	0,2042829	0,20430	0,20426	0,20435
5	0,55	0,60	0,65	0,20	0,5003658	0,0375183	0,0375183	0,0375183	0,0375183
6	0,30	1,20	0,75	-0,25	1,5000000	0,1133944	0,1133945	0,1133945	0,1133946
7	0,30	1,20	0,75	-0,25	1,0000000	0,1860865	0,1860878	0,1860876	0,1860879
8	0,30	1,20	0,75	-0,25	0,9371541	0,2000000	0,2000016	0,2000014	0,2000018
9	0,30	1,20	0,75	-0,25	0,5000000	0,3616651	0,361687	0,361685	0,361689
10	0,30	1,20	0,75	-0,25	0,3119219	0,5000000	0,50011	0,500098	0,500113
11	0,28	1,89	0	-1,17	5,0000000	0,2215004	0,2214988	0,2214458	0,2215518
12	0,28	1,89	0	-1,17	3,0000000	0,3092554	0,309238	0,309013	0,309462
13	0,28	1,89	0	-1,17	2,0000000	0,3920668	0,39198	0,39133	0,39263
14	0,28	1,89	0	-1,17	1,2388590	0,5000000	0,4996	0,4975	0,5016
15	0,28	1,89	0	-1,17	0,6416990	0,6500000	0,6472	0,6389	0,6555
16	0,51	0,24	1,15	0,10	1,0000000	0,0692268	0,0692270	0,0692266	0,0692276

В табл. 1 приведены результаты для 16 примеров четырехугольников замкнутых разомкнутых и вырожденных ( $\alpha_3 = 0$ ). Точное значение  $k_{\text{точн}}$

определялось по формуле (16) с 7 десятичными знаками, а приближенное  $k_{np} = 0,5 (k_{11} + k_2)$ . По номерам 1—5 и 11—15 на рис. 2 построены графики для однопараметрических семейств соответствующих четырехугольников. Если  $k > 0,5$ , лучше вычислять дополнительную константу  $k_* = 1 - k$ , для чего надо перейти к транспонированному четырехугольнику:  $l_1^* = l_2$ ;  $l_2^* = l_3$ ;  $\alpha_2^* = \alpha_{j+1}$ ;  $\alpha_4^* = \alpha_1$ . Подробнее вопрос о четырехугольнике см. (5).

В случае пятиугольника ( $\mu = 4$ ), учитывая, что  $k_2 = 1$ , удобнее пользоваться более простыми обозначениями

$$A_{ij}^{(v)} = \alpha_i^{(v)} k_j^v; \quad (20)$$

$$A_{i\tau}^{(v)} = \alpha_i^{(v)} \tau^v; \quad \tau = k_4 / k_3.$$

Тогда, исходя из (4) — (7), приходим в конечном итоге к системе

двух уравнений для определения констант  $k_3, k_4$ :

$$\begin{aligned} f(k_3, k_4) &= g_1 I_{2\tau} - k_3^{\beta_2} I_{14} = 0; \quad \varphi(k_3, k_4) = g_3 I_{2\tau} - \tau^{-\beta_3} I_{34} = 0; \\ I_{14} &= \sum_{n=0}^{\infty} S_{133}^{(n)} A_{44}^{(n)}; \quad I_{2\tau} = \sum_{n=0}^{\infty} S_{223}^{(n)} A_{4\tau}^{(n)}; \quad I_{34} = \sum_{n=0}^{\infty} S_{33\tau}^{(n)} A_{24}^{(n)}; \\ S_{133}^{(n)} &= \sum_{m=0}^{\infty} \bar{b}_{n-m}^{(1)} A_{33}^{(m)}; \quad S_{223}^{(n)} = \sum_{m=0}^{\infty} \bar{b}_{n-m}^{(2)} A_{23}^{(m)}; \quad S_{33\tau}^{(n)} = \sum_{m=0}^{\infty} \bar{b}_{n-m}^{(3)} A_{3\tau}^{(m)}; \\ g_1 &= \frac{\lambda_1 \Gamma(\beta_2) \Gamma(\alpha_3) \Gamma(\alpha_1 + \alpha_3)}{\lambda_2 \Gamma(\alpha_1) \Gamma(\alpha_2) \Gamma(\beta_2 + \alpha_2)}; \quad g_3 = \frac{\lambda_3 \Gamma(\beta_2) \Gamma(\alpha_3) \Gamma(\beta_3 + \alpha_4)}{\lambda_2 \Gamma(\beta_3) \Gamma(\alpha_4) \Gamma(\beta_2 + \alpha_3)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Решаем систему (21) методом Ньютона — Фурье, начальные значения для нее находим по методу итераций:

$$k_3 = \left\{ g_1 \frac{I_{2\tau}}{I_{14}} \right\}^{1/\beta_2}; \quad \tau = \left\{ g_3 \frac{I_{2\tau}}{I_{34}} \right\}^{-1/\beta_3}; \quad k_3^{(0)} = g_1^{1/\beta_2}; \quad \tau^{(0)} = g_3^{-1/\beta_3}. \quad (22)$$

Таблица 2

№	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$l_2:l_1$	$l_3:l_1$	$k_3$	$k_4$
1	0,70	0,55	0,60	0,65	0,50	1,25	1,10	0,4588843	0,06130500
2	0,30	1,20	0,25	1,40	-0,15	1,75	2,60	0,3296842	0,08352677

В табл. 2 приведены результаты для двух пятиугольников, замкнутого и разомкнутого. В общем случае при  $\mu \geq 5$  исходные значения с 2 — 3 значащими цифрами можно легко определять электро моделированием (4).

Для правильных ( $\mu + 1$ )-угольников имеем:

$$1 - k_3 = k_3 (1 - k_4) = k_4 (1 - k_5) = \dots = k_{\mu-1} (1 - k_{\mu}) = k_{\mu}. \quad (23)$$

Институт математики  
Академии наук УССР

Поступило  
3 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, изд. 3-е, 1949. <sup>2</sup> М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, Методы теории функций комплексного переменного, изд. 2-е, 1958. <sup>3</sup> П. Ф. Фильчаков, Теория фильтрации под гидротехническими сооружениями, Изд. АН УССР, а) 1, 1959; б) 2, 1960. <sup>4</sup> П. Ф. Фильчаков, Укр. матем. журн., 13, № 1 (1961). <sup>5</sup> П. Ф. Фильчаков, Допов. АН УРСР, № 4 (1961).



Э. Р. ЦЕКАНОВСКИЙ

# РЕАЛЬНАЯ И МНИМАЯ ЧАСТИ НЕОГРАНИЧЕННОГО ОПЕРАТОРА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 II 1961)

Всякий ограниченный оператор  $B$  допускает разбиение на реальную и мнимую части  $B = \frac{B+B^*}{2} + \frac{i}{2} \frac{B-B^*}{i}$ . Такое разложение играет важную роль в спектральном анализе ограниченных несамосопряженных операторов (1-6). Однако если оператор  $B$  неограничен, то разбиение теряет смысл, так как операторы  $B$  и  $B^*$  имеют, вообще говоря, разные области определения. В настоящей статье показывается, что, используя понятие обобщенных элементов гильбертова пространства, можно и для неограниченных операторов получить аналогичное представление.

1. Пусть в гильбертовом пространстве  $H$  задан неограниченный оператор  $T$  с плотной областью определения  $D_T$ . Предположим также, что на множестве  $D_T \cap D_{T^*}$  оператор  $T$  является симметрическим. Определим на множестве  $D = D_T + D_{T^*}$  оператор

$$\tilde{T}f = Tf_1 + T^*f_2 \quad (f = f_1 + f_2, f_1 \in D_T, f_2 \in D_{T^*}). \quad (1)$$

Оператор  $\tilde{T}$ , очевидно, линейный. Отметим что если  $f \in D_T$ ,  $g \in D_{T^*}$ , то  $\tilde{T}f = Tf$ ,  $\tilde{T}g = T^*g$ . Введем в  $D$  новую норму  $\|f\|_1 = \|\tilde{T}f\| + \|f\|$ .

Нетрудно видеть, что введенная норма удовлетворяет всем аксиомам нормы и что новая норма определяет в  $D$  топологию, мажорирующую исходную топологию пространства  $H$ . Множество  $D$  с нормой  $\|\cdot\|_1$  назовем многообразием основных элементов, его элементы — основными. Будем говорить, что всякий непрерывный функционал  $\hat{S}(f)$  многообразия основных элементов порождается обобщенным элементом  $\hat{S}$  и будем записывать  $(f, \hat{S})$  значение функционала на основном элементе  $f \in D$ . Легко видеть, что каждый элемент  $S \in H$  определяет по

$$(\tilde{T}f, S) = (f, \hat{S}) \quad (2)$$

непрерывный функционал на многообразии основных элементов, порожденный обобщенным элементом. Приведенное определение обобщенных элементов является естественным распространением конструкции обобщенных функций в смысле С. Л. Соболева (8). Мы будем рассматривать только обобщенные элементы  $\hat{S}$ , порожденные равенством (2).

2. Будем говорить, что линейный ограниченный оператор  $B$  принадлежит классу  $(i\Omega)$  (2), если его неэрмитово подпространство  $H_0 = \frac{B-B^*}{i}H$  конечномерно. Линейный неограниченный оператор  $T$  будем относить к классу  $\Omega_0$ , если он имеет обратный оператор  $T^{-1}$ , принадлежащий  $(i\Omega)$ .

Если оператор  $T$  принадлежит классу  $\Omega_0$ , то имеют место равенства

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} [(Tf_1, g_1) - (f_1, Tg_1)] &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (f_1, \hat{e}_\alpha) j'_{\alpha, \beta}(\hat{e}_\beta, g_1), \\ \frac{1}{i} [(f_2, T^*g_2) - (T^*f_2, g_2)] &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (f_2, \hat{e}_\alpha) j'_{\alpha, \beta}(\hat{e}_\beta, g_2) \\ &\quad (f_1, g_1 \in D_T; f_2, g_2 \in D_{T^*}), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \dots, \hat{e}_{r_0}$  — обобщенные элементы многообразия  $D$ ,  $J'$  — эрмитова матрица, удовлетворяющая условию  $J'^2 = I$ .

Действительно, для любых  $g_1 \in D_T$ ,  $g_2 \in D_{T^*}$  существуют  $\psi_1$  и  $\psi_2$  такие, что  $g_1 = T^{-1}\psi_1$ ,  $g_2 = T^{-1*}\psi_2$ . Обозначим далее  $\varphi_1 = Tf_1$ ,  $\varphi_2 = T^*f_2$ . Тогда

$$\frac{1}{i} [(Tf_1, g_1) - (f_1, Tg_1)] = - \left( \frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i} \varphi_1, \psi_1 \right), \quad (4)$$

$$\frac{1}{i} [(f_2, T^*g_2) - (T^*f_2, g_2)] = - \left( \frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i} \varphi_2, \psi_2 \right).$$

Так как  $T \in \Omega_0$ , то \*

$$\frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i} f = \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (f, e_\alpha) j_{\alpha\beta} e_\beta \quad (f \in H, J^2 = I), \quad (5)$$

В силу (1) и (5)

$$\begin{aligned} - \left( \frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i} \varphi_1, \psi_1 \right) &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (\varphi_1, e_\alpha) j'_{\alpha\beta} (e_\beta, \psi_1) = \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (Tf_1, e_\alpha) j'_{\alpha\beta} (e_\beta, Tg_1) = \\ &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (f_1, \hat{e}_\alpha) j'_{\alpha\beta} (\hat{e}_\beta, g_1), \end{aligned} \quad (6)$$

$$- \left( \frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i} \varphi_2, \psi_2 \right) = \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (\varphi_2, e_\alpha) j'_{\alpha\beta} (e_\beta, \psi_2) =$$

$$= \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (T^*f_2, e_\alpha) j'_{\alpha\beta} (e_\beta, T^*g_2) = \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (f_2, \hat{e}_\alpha) j'_{\alpha\beta} (\hat{e}_\beta, g_2).$$

Здесь  $J' = -J$ . Равенства (4) и (6) доказывают наше предложение. Обобщенные векторы  $\hat{e}_1, \dots, \hat{e}_{r_0}$  будем называть канальовыми для оператора  $T$ .

3. В связи с тем, что имеет место равенство  $\left( \hat{e}_\alpha, \frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2} g \right) = (e_\alpha, g)$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, r_0$ ), доопределим оператор  $\frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2}$  на обобщенных канальовых векторах  $\hat{e}_1, \dots, \hat{e}_{r_0}$ , полагая

$$\frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2} \hat{e}_\alpha = e_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, r_0). \quad (7)$$

При этом мы будем говорить также, что  $\hat{e}_\alpha = \left( \frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2} \right)^{-1} e_\alpha$ .

Нетрудно видеть, что

$$\left( \frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2} \hat{e}_\alpha, \hat{e}_\beta \right) = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, r_0). \quad (8)$$

Действительно, в силу (5),

$$e_\alpha = \sum_{\beta=1}^{r_0} u_{\alpha\beta} g_\beta = \sum_{\beta=1}^{r_0} u_{\alpha\beta} \frac{1}{\omega_\beta} \frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i} g_\beta \quad (\alpha = 1, 2, \dots, r_0), \quad (9)$$

\* Известно (4), что если оператор  $B \in (i\Omega)$ , то  $\frac{B - B^*}{i} f = \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (f, e_\alpha) j_{\alpha\beta} e_\beta$ , где  $e_\beta$  ( $\beta = 1, 2, \dots, r_0$ ) является линейной комбинацией собственных векторов оператора  $\frac{B - B^*}{i}$ , отвечающих ненулевым собственным значениям,  $J$  — эрмитова матрица, удовлетворяющая условию  $J^2 = I$ . Векторы  $e_1, e_2, \dots, e_{r_0}$  при этом называются канальовыми.

где  $g_1, g_2, \dots, g_{r_0}$  — собственные векторы оператора  $\frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i}$  в неэрмитовом подпространстве  $H_0$ , отвечающие ненулевым собственным значениям  $\omega_1, \dots, \omega_{r_0}$ . Равенство (8) теперь легко следует из (1), (2), (7) и (9). В дальнейшем нам понадобятся следующие соотношения: если  $f_1 \in D_T$  и  $f_2 \in D_{T^*}$ , то

$$\begin{aligned} f_1 &= T^{-1}\varphi_1 = \frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2}\varphi_1 + \frac{i}{2}\frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i}\varphi_1 = \\ &= A^{-1}\varphi_1 + \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(\varphi_1, e_\alpha)j_{\alpha, \beta}e_\beta \quad \left(A^{-1} = \frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$f_2 = T^{-1*}\varphi_2 = \frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2}\varphi_2 - \frac{i}{2}\frac{T^{-1} - T^{-1*}}{i}\varphi_2 = A^{-1}\varphi_2 - \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(\varphi_2, e_\alpha)j_{\alpha, \beta}e_\beta.$$

Так как оператор  $A^{-1}$  определен на гильбертовом пространстве  $H$  и векторах  $\hat{e}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, r_0$ ), то оператор будет определен на области определения  $D_A$  и векторах  $e_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, r_0$ ). Расширим далее оператор  $A = \left(\frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2}\right)^{-1}$  по линейности на множества  $D_T$  и  $D_{T^*}$ , полагая для любых  $f_1 \in D_T, f_2 \in D_{T^*}$

$$A_1f_1 = AA^{-1}\varphi_1 + \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(\varphi_1, e_\alpha)j_{\alpha, \beta}Ae_\beta = \varphi_1 + \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(\varphi_1, e_\alpha)j_{\alpha, \beta}\hat{e}_\beta, \quad (11)$$

$$A_2f_2 = AA^{-1}\varphi_2 - \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(\varphi_2, e_\alpha)j_{\alpha, \beta}Ae_\beta = \varphi_2 - \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(\varphi_2, e_\alpha)j_{\alpha, \beta}\hat{e}_\beta.$$

Непосредственной проверкой можно убедиться, что при таком расширении свойство симметричности не нарушится, т. е. для любых  $f_1, g_1 \in D_T, f_2, g_2 \in D_{T^*}$   $(A_1f_1, g_1) = (f_1, A_1g_1), (A_2f_2, g_2) = (f_2, A_2g_2)$ .

Определим теперь на множестве  $D = D_T + D_{T^*}$  оператор

$$A\tilde{f} = A_1f_1 + A_2f_2 \quad (f \in D, f = f_1 + f_2, f_1 \in D_T, f_2 \in D_{T^*}). \quad (12)$$

Отметим здесь, что обобщенный вектор  $\tilde{A}f$  не зависит от представления вектора  $f$  в виде  $f = f_1 + f_2$ , где  $f_1 \in D_T, f_2 \in D_{T^*}$ .

Используя равенства (10), (11), (12), легко можно доказать следующее предложение. Если  $f \in D_A$ , то  $\tilde{A}f = Af$ . Линейный оператор  $\tilde{A}$  будем называть обобщенным расширением оператора  $A$  на множество  $D$ . Оператор  $\tilde{A}$  обладает той особенностью, что он элементы гильбертова пространства может переводить либо в элементы того же пространства, либо в обобщенные элементы. Проверкой можно убедиться, что обобщенное расширение  $\tilde{A}$  обладает свойством симметричности, т. е. для любых  $f, g \in D$   $(\tilde{A}f, g) = (f, \tilde{A}g)$ . Отметим, также, что если  $f \in D_T, g \in D_{T^*}$ , то

$$\tilde{A}f = A_1f, \quad \tilde{A}g = A_2g. \quad (13)$$

**Основная теорема.** Если оператор  $T$  принадлежит классу  $\Omega_0$ , то имеют место равенства

$$\begin{aligned} Tf_1 &= \tilde{A}f_1 + \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(f_1, \hat{e}_\alpha)j'_{\alpha, \beta}\hat{e}_\beta, \\ T^*f_2 &= \tilde{A}f_2 - \frac{i}{2}\sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0}(f_2, \hat{e}_\alpha)j'_{\alpha, \beta}\hat{e}_\beta \quad (f_1 \in D_T, f_2 \in D_{T^*}), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\tilde{A}$  — обобщенное расширение оператора  $A = \left(\frac{T^{-1} + T^{-1*}}{2}\right)^{-1}$ .



**Доказательство.** Любые векторы  $f_1 \in D_T$ ,  $f_2 \in D_{T^*}$  могут быть представлены в виде (10). Учитывая (13), применим к (10) оператор  $\tilde{A}$ :

$$\tilde{A}f_1 = \varphi_1 + \frac{i}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (\varphi_1, e_\alpha) j_{\alpha\beta} \hat{e}_\beta, \quad \tilde{A}f_2 = \varphi_2 - \frac{i}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (\varphi_2, e_\alpha) j_{\alpha\beta} \hat{e}_\beta. \quad (15)$$

В силу (7), (8), (10)

$$\begin{aligned} (f_1, \hat{e}_\gamma) &= (A^{-1}\varphi_1, \hat{e}_\gamma) + \frac{i}{2} \left( \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (\varphi_1, e_\alpha) j_{\alpha\beta} e_\beta, \hat{e}_\gamma \right) = (A^{-1}\varphi_1, e_\gamma) = (\varphi_1, e_\gamma), \\ (f_2, \hat{e}_\gamma) &= (A^{-1}\varphi_2, \hat{e}_\gamma) - \frac{i}{2} \left( \sum_{\alpha, \beta=1}^{r_0} (\varphi_2, e_\alpha) j_{\alpha\beta} e_\beta, \hat{e}_\gamma \right) = (A^{-1}\varphi_2, \hat{e}_\gamma) = (\varphi_2, e_\gamma). \end{aligned} \quad (16)$$

( $\gamma = 1, 2, \dots, r_0$ )

Подставляя равенства (16) в (15), получим утверждение теоремы. Отметим также, что, в силу (3) и (14),

$$\frac{1}{i} [(Tf_1, g_1) + (f, Tg_1)] = (\tilde{A}f_1, g_1), \quad \frac{1}{i} [(f_2, T^*g_2) + (T^*f_2, g_2)] = (\tilde{A}f_2, g_2). \quad (17)$$

Учитывая равенства (3) и (17), оператор  $\tilde{B}f = \sum_{\alpha, \beta}^{r_0} (f, \hat{e}_\alpha) j'_{\alpha\beta} \hat{e}_\beta$  ( $f \in D_1$ ).

Естественно называть мнимой частью оператора  $T$ , оператор  $\tilde{A}$  — реальной частью. В качестве примера рассмотрим оператор  $Tf = \frac{1}{i} \frac{df}{dx}$  ( $0 \leq x \leq e$ ) дифференцирования, определенный на всех абсолютно непрерывных функциях  $f(x)$ , удовлетворяющих граничному условию  $f(0) = 0$ . Оператор  $T$  является квазисамосопряженным расширением <sup>(1)</sup> симметрического оператора, т. е. на множестве  $D_T \cap D_{T^*}$  оператор  $T$  является симметрическим. Кроме того, нетрудно видеть, что  $T^{-1}$  имеет один канальный вектор  $e \equiv -i$ . Следовательно,  $T$  принадлежит классу  $\Omega_0$ . Множество  $D = D_T + D_T^*$  состоит, очевидно, из всех абсолютно непрерывных функций. Легко видеть, что  $\tilde{T}f = Tf_1 + T^*f_2 = \frac{1}{i} \frac{df}{dx}$  ( $f = f_1 + f_2$ ,  $f \in D$ ).

Определим теперь обобщенный канальный вектор оператора  $T$ . В силу

$$(3) \quad (f, \hat{e}) = \int_0^e \frac{1}{i} \frac{df}{dx} i dx = f(e) - f(0). \quad \text{Обобщенный элемент } \hat{e}, \text{ порожденный}$$

этим функционалом, можно рассматривать как разность  $\delta$ -функций, т. е.  $\hat{e}(x) = \delta(x-e) - \delta(x)$ . Реальная и мнимая части оператора  $T$  имеют вид  $\tilde{A}f = \frac{1}{i} \frac{df}{dx} + \frac{i}{2} [f(0) + f(e)] [\delta(x-e) - \delta(x)]$ ,  $\tilde{B}f = -(f, \hat{e}) \hat{e} = [f(0) - f(e)] [\delta(x-e) - \delta(x)]$ . ( $f \in D$ ).

В заключение выражаю благодарность проф. М. С. Лившицу за внимание к работе.

Харьковский горный институт

Поступило  
3 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. С. Лившиц, Матем. сборн., **19** (61), 239 (1946). <sup>2</sup> М. С. Лившиц, Матем. сборн., **34** (76), 145 (1954). <sup>3</sup> М. С. Лившиц, ЖЭТФ, **31**, в. 1 (7), 121 (1956). <sup>4</sup> М. С. Бродский, М. С. Лившиц, УМН, **13**, в. 1 (79), 3 (1958). <sup>5</sup> М. С. Бродский, ДАН, **126**, № 6 (1959). <sup>6</sup> В. Б. Лидский, ДАН, **119**, 6 (1958). <sup>7</sup> Н. И. Ахнестер, И. М. Глезман, Теория линейных операторов, 1950. <sup>8</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>9</sup> И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции, 1958. <sup>10</sup> Г. И. Кац, Укр. матем. журн., **12**, № 1 (1960). <sup>11</sup> А. В. Кузель, ДАН, **119**, № 5 (1958).

С. А. ЧУНИХИН

## О РАСШИРЕНИЯХ ИНДЕКСИАЛА КОНЕЧНОЙ ГРУППЫ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 27 II 1961)

В работах <sup>(1-3)</sup> нами был предложен и разрабатывался метод индексалов для нахождения подгрупп у конечной группы. Сущность этого приема состоит в том, что всякому делителю  $h$  порядка конечной группы в случае, если  $h$  является так называемым индексалом этой группы, удастся сопоставить по крайней мере одну подгруппу  $\mathfrak{H}$  порядка  $hc$ , где  $c$  — некоторый множитель, для которого  $\Pi(c) \subseteq \Pi(h)$  (через  $\Pi(n)$  мы обозначаем множество всех различных простых делителей натурального числа  $n$ ). При этом нами были установлены и некоторые другие свойства подгруппы  $\mathfrak{H}$ , уточняющие свойства дополнительного множителя  $c$ .

Полученный нами признак существования подгрупп объединил в качестве своих частных случаев многие основные ранее известные результаты в этой области (Силова, Ф. Голла, Шура и др. — см., например, <sup>(2)</sup>).

Предметом настоящей работы является дальнейшее исследование дополнительного множителя  $c$  в полученной нами ранее теореме с целью нахождения оценки числа его различных простых делителей. При этом мы будем пользоваться определениями и обозначениями, введенными в <sup>(2, 4)</sup>. В частности исследуемую подгруппу  $\mathfrak{H}$  мы будем рассматривать в качестве подходящей подгруппы некоторого правильного специально арифметически замкнутого (с. а. з.) расширения <sup>(4)</sup> заданного индексала  $h$ .

**2. Определение 1.** Расширение  $(ch)_{R, \varphi}$  индексала  $(h)_{R, f}$  назовем **п р и м а р н ы м** с. а. з., если  $(ch)_{R, \varphi}$  есть с. а. з. расширение индексала  $(h)_{R, f}$  и если среди коэффициентов  $c_3, c_{\beta+1}, \dots, c_\omega$  есть один и только один больший единицы, который при этом будет степенью некоторого простого числа.

**Определение 2.** Конечную последовательность  $t+1$  индексалов  $(h)_{R, f} = (h^{(0)})_{R, f}, (h^{(1)})_{R, f}, \dots, (h^{(t)})_{R, f}$ , у которой при  $t > 0$  каждый последующий член является с. а. з. расширением каждого предыдущего и примарным с. а. з. расширением ему непосредственно предшествующего члена, назовем с. а. з. **цепью** длины  $t$ , **исходящей** из индексала  $(h)_{R, f}$ . Наибольшую из длин всех с. а. з. цепей, исходящих из индексала  $(h)_{R, f}$ , назовем **иммерсией** индексала  $(h)_{R, f}$  и обозначим через  $\text{imm}(h)_{R, f}$ . Если длина некоторой с. а. з. цепи, исходящей из  $(h)_{R, f}$ , равна  $\text{imm}(h)_{R, f}$ , то такую цепь назовем **иммерсионной цепью** индексала  $(h)_{R, f}$ .

**Определение 3.** Если  $n$  — натуральное число, то через  $N(n)$  обозначим число различных простых делителей  $n$ . В частности,  $N(1) = 0$ .

**Т е о р е м а.** *Всякий индексал  $(h)_{R, f}$  конечной группы  $\mathfrak{G}$  имеет по крайней мере одно правильное с. а. з. расширение  $(ch)_{R, \varphi}$ , для которого  $N(c) \geq \leq \text{imm}(h)_{R, f}$ .*

Институт математики и  
вычислительной техники  
Академии наук БССР

Поступило  
26 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. А. Ч у н и х и н, ДАН, **121**, № 2, 243 (1958). <sup>2</sup> С. А. Ч у н и х и н, ДАН, **126**, № 1, 284 (1959). <sup>3</sup> С. А. Ч у н и х и н, ДАН, **128**, № 6, 1135 (1959). <sup>4</sup> С. А. Ч у н и х и н, ДАН, **136**, № 2, 299 (1961). <sup>5</sup> С. А. Ч у н и х и н, Изв. Высш. учебн. завед., Математика, № 1 (14), 227 (1960).



В. А. ЯКУБОВИЧ

СТРОЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРОСТРАНСТВА  
КОМПЛЕКСНЫХ КАНОНИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ  
С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 25 II 1961)

1°. Рассмотрим векторное уравнение

$$J \frac{dx}{dt} = H(t) x, \quad (1)$$

где  $H(t)$  —  $n \times n$  комплексная матрица-функция,  $H(t) = H(t)^*$ , с интегрируемыми по Лебегу на  $(0, 1)$  элементами;  $H(t+1) = H(t)$  почти всюду;  $J$  —  $n \times n$  постоянная комплексная матрица;  $J = -J^*$ ;  $\det J \neq 0$ .

Обозначим через  $L$  множество уравнений (1) при фиксированной матрице  $J$  или, иначе, множество всех матриц-функций  $H(t)$  указанного выше вида. После введения метрики  $\|H(t)\| = \int_0^1 |H(t)| dt$  множество  $L$  становится вещественным банаховым пространством\*.

Матрица-решение (матрицант)  $X(t)$  уравнения (1), нормированная условием  $X(0) = I_n$  ( $I_n$  —  $n \times n$  единичная матрица) для любого  $t$  принадлежит группе  $\mathfrak{G}$   $J$ -унитарных матриц, т. е. удовлетворяет уравнению  $X^* J X = J$ . Собственные значения матрицы  $X \in \mathfrak{G}$ , лежащие на единичной окружности, подразделяются по правилу М. Г. Крейна<sup>(1)</sup> на собственные значения первого и второго рода. Будем считать также собственные значения, лежащие внутри единичной окружности, собственными значениями первого рода и вне ее — собственными значениями второго рода. Пусть  $p$  — число положительных и  $q$  — число отрицательных собственных значений матрицы  $\frac{1}{t} J$ ,  $p + q = n$ . Любая матрица  $X \in \mathfrak{G}$  имеет  $p$  собственных значений первого рода и  $q$  второго рода. Спектром  $\xi$  уравнения (1) будем называть совокупность собственных значений матрицы монодромии  $X(1)$  уравнения (1) с учетом их рода. Множество всех спектров уравнений (1),  $H(t) \in L$ , обозначим через  $\Sigma$ . После введения естественной топологии  $\Sigma$  превратится в линейно связное, локально связное топологическое пространство.

Сопоставляя матрице-функции  $H(t) \in L$  матрицу монодромии  $X(1)$  и матрице  $X \in \mathfrak{G}$  — ее спектр, получим отображения  $L$  на  $\mathfrak{G}$  и  $\mathfrak{G}$  на  $\Sigma$ .

Мы решаем здесь следующую задачу: дана произвольная область  $\hat{\mathfrak{M}}$  (линейно связное открытое множество) в  $\Sigma$ . Требуется выяснить, на сколько областей распадается его полный прообраз  $\mathfrak{M}$  в  $L$  и то, какими свойствами решений различаются эти области. В качестве подобным образом заданного множества  $\hat{\mathfrak{M}}$  можно брать множество всех сильно устойчивых или сильно неустойчивых уравнений\*\*. Можно при задании свойств а), б) предполагать, что имеется определенное число решений вида  $x(t) = e^{i\mu t} u(t)$ ,  $u(t+1) = u(t)$ ,  $\mu_1 < \mu < \mu_2$  с заданными  $\mu_1, \mu_2$  или, кроме

\*  $H(t)$  означает, например, сумму модулей элементов матрицы  $H(t)$ .

\*\* Уравнение (1) называется сильно устойчивым (сильно неустойчивым), если все его решения ограничены при  $t \rightarrow +\infty$  (среди решений имеются неограниченные) и это свойство сохраняется при любых малых изменениях матрицы  $H(t) \in L$ .

того, определенное число неограниченных решений, характеристические показатели которых лежат в определенных заданных пределах, вообще говоря, различных для каждого решения и т. д.

В случае, когда матрицы  $J, H(t)$  действительны,  $p = q, n = 2p$ , а  $\mathfrak{M}$  — множество всех сильно устойчивых уравнений, подобная задача решена ранее И. М. Гельфандом и В. Б. Лидским <sup>(2)</sup>. В общей постановке эта задача была решена в действительном случае для  $n = 2$  в <sup>(3,4)</sup> и для любого  $n \geq 2$  в работе <sup>(5)</sup>. Комплексный случай, как следует из изложенного ниже, существенно отличается от действительного.

2°. Аргументы на  $\mathfrak{G}$  и на  $\Sigma$ . Не уменьшая общности, будем считать, что матрица  $J$  в (1) имеет вид

$$J = \begin{pmatrix} iI_p & 0 \\ 0 & -iI_q \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $I_m$  —  $m \times m$  единичная матрица.

Определение 1. Аргументами на группе  $\mathfrak{G}$  называется пара произвольных действительных многозначных функций  $\text{Arg}^{(\pm)}X$ , удовлетворяющих условиям: 1)  $\text{Arg}^{(\pm)}X$  определены для любой матрицы  $X \in \mathfrak{G}$ ; 2) если  $(\text{Arg}^{(\pm)}X)_0$  — одно из значений  $\text{Arg}^{(\pm)}X$ , то остальными являются  $(\text{Arg}^{(\pm)}X)_m = (\text{Arg}^{(\pm)}X)_0 + 2m\pi, m = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ ; 3) каждая из ветвей  $(\text{Arg}^{(\pm)}X)_m$  является непрерывной функцией  $X$ ; 4) существуют замкнутые кривые  $U^{(\pm)}(t) \in \mathfrak{G}, 0 \leq t \leq 1$ , такие, что приращения

$$\Delta \text{Arg}^{(+)} U^{(+)}(t) = \sum_{i=1}^p \Delta \text{Arg} \rho_i^{(+)}(t) = 2\pi,$$

$$\Delta \text{Arg}^{(-)} U^{(-)}(t) = \sum_{i=1}^q \Delta \text{Arg} \rho_i^{(-)}(t) = 2\pi,$$

где  $\rho_i^{(\pm)}(t)$  — определенные по непрерывности собственные значения первого ( $\rho_i^{(+)}(t)$ ) и второго ( $\rho_i^{(-)}(t)$ ) рода матриц  $U^{(+)}(t)$  и  $U^{(-)}(t)$  соответственно \*\*.

Очевидно, аргументами на  $\mathfrak{G}$  будут  $\text{Arg}^{(\pm)}X = \sum_I \text{Arg} \rho_i^{\pm}$ , где  $\rho_i^{\pm}$  — собственные значения первого и  $\rho_i^{(-)}$  — второго рода матрицы  $X$ . Можно показать, что аргументами на  $\mathfrak{G}$  также будут  $\text{Arg}_0^{(+)}X = \text{Arg det } U$ ,  $\text{Arg}_0^{(-)}X = \text{Arg det } V$ , где  $U, V$  определяются разбиением матрицы  $X = \begin{pmatrix} U & W_1 \\ W_2 & V \end{pmatrix}$  на четыре части;  $U, V, W_1, W_2$  — соответственно  $p \times p$ -,  $q \times q$ -,  $p \times q$ -,  $q \times p$ -матрицы. Аргументами являются также  $\text{Arg}_{M,N}^{(\pm)}X = \text{Arg}_0^{(\pm)}(MXN)$ , где  $M \in \mathfrak{G}, N \in \mathfrak{G}$  — некоторые фиксированные матрицы.

Теорема 1. Пусть  $X(t) \in \mathfrak{G}$  — произвольная замкнутая кривая,  $0 \leq t \leq 1$ . Целые числа  $m_+, m_-$  в формуле  $\Delta \text{Arg}^{(\pm)}X(t) = 2m_{\pm}\pi$  не зависят от выбора аргументов на  $\mathfrak{G}$ . Для того чтобы кривую  $X(t)$  можно было стянуть в точку, необходимо и достаточно, чтобы  $m_+ = m_- = 0$ .

Целые числа  $m_+, m_-$  будем называть индексами замкнутой кривой  $X(t)$ . Вводя в множестве  $\Phi = \{(m_+, m_-)\}$  упорядоченных пар целых чисел  $m_+, m_-$  операцию сложения по компонентам, превратим  $\Phi$  в абелеву группу, которая, как следует, например, из теоремы 1, будет изоморфна фундаментальной группе <sup>(7)</sup> группы  $\mathfrak{G}$ .

\* Здесь и ниже, говоря о кривой в  $\mathfrak{G}$ , мы имеем в виду непрерывное отображение отрезка  $[0,1]$  в  $\mathfrak{G}$ .

\*\* Собственные значения  $\rho_i^{(\pm)}$ , а также  $\rho_i^{(-)}$  матрицы  $X \in \mathfrak{G}$  являются с учетом рода непрерывными функциями  $X$ . Это доказывается так же, как в <sup>(5)</sup>, теорема 2.1.  $\Delta \text{Arg} \rho(t)$  означает приращение аргумента комплексного числа  $\rho(t)$ .

Определение 2. Пусть  $\rho_j^{(+)}$  — собственные значения первого рода и  $\rho_j^{(-)}$  — собственные значения второго рода спектра  $\zeta \in \Sigma$ . Будем называть аргументами на  $\Sigma$  функции  $\text{Arg}^{(\pm)} \zeta = \sum_j \text{Arg} \rho_j^{(\pm)}$ .

Индексы  $m_+$ ,  $m_-$  замкнутой кривой  $\zeta(t) \in \Sigma$  определяются соотношениями  $\Delta \text{Arg}^{(\pm)} \zeta(t) = 2\pi m_{\pm}$ .

3°. Переход от пространства  $\Sigma$  к  $\mathcal{G}$ . Исследуя свойства отображения  $\zeta = \zeta(X)$  подобно тому, как это сделано для действительного случая в (5), § 2 и в (6), можно получить теорему:

Теорема 2. При отображении  $\zeta = \zeta(X)$  полный прообраз  $\tilde{\mathfrak{M}} \subset \mathcal{G}$  области  $\mathfrak{M} \subset \Sigma$  является областью.

Отметим, что утверждение теоремы будет неверным, если под спектром  $\zeta$  понимать совокупность собственных значений без учета их рода.

Проводя через фиксированную точку некоторой области  $\tilde{\mathfrak{M}} \subset \mathcal{G}$  всевозможные замкнутые кривые, лежащие в  $\tilde{\mathfrak{M}}$ , рассмотрим множество  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}} = \{(m_+, m_-)\}$  их индексов.  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}}$  будет подгруппой группы  $\Phi$ . Аналогичным образом определяется группа  $\Phi_{\mathfrak{M}} \subset \Phi$  области  $\mathfrak{M} \subset \Sigma$ .

Теорема 3. Если  $\tilde{\mathfrak{M}} \subset \mathcal{G}$  — полный прообраз области  $\mathfrak{M} \subset \Sigma$ , то  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}} = \Phi_{\mathfrak{M}}$ .

По заданной области  $\mathfrak{M} \subset \Sigma$  группа  $\Phi_{\mathfrak{M}}$  определяется обычно легко. По теореме 3 мы тем самым определяем  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}}$ . Известно (8), что произвольная подгруппа  $\Phi_0$  группы  $\Phi$  имеет либо ранг, равный единице, и базис  $(\chi p_1, \chi q_1)$ , где  $p_1, q_1$  — взаимно простые целые числа,  $\chi > 0$ , либо ранг, равный двум, и базис  $(\chi_1 p_1, \chi_1 q_1)$ ,  $(\chi_2 p_2, \chi_2 q_2)$ , где  $p_1 q_2 - p_2 q_1 = 1$ ,  $\chi_1 > 0$ ,  $\chi_2 > 0$ ,  $\chi_2$  делится на  $\chi_1$  ( $\chi_1, \chi_2$  — коэффициенты кручения группы  $\Phi_0$ ).

4°. Переход от  $\mathcal{G}$  к  $L$ . Пусть  $\tilde{\mathfrak{M}}$  — область в  $\mathcal{G}$ ;  $\mathfrak{M}$  — ее полный прообраз в  $L$ ;  $H(t) \in \mathfrak{M}$ ;  $X(t)$  — матрицант соответствующего уравнения (1);  $X(1) \in \tilde{\mathfrak{M}}$ . Выберем произвольную фиксированную точку  $Z_0 \in \tilde{\mathfrak{M}}$  и соединим  $Z_0$  некоторой фиксированной кривой  $Z(t)$  с матрицей  $I_n$ ;  $Z(0) = Z_0$ ;  $Z(1) = I_n$ . Соединим произвольно  $X(1)$  кривой  $Y(t) \in \tilde{\mathfrak{M}}$  с матрицей  $Z_0$ ;  $Y(0) = X(1)$ ;  $Y(1) = Z_0$ . Замкнутую кривую  $X'(t)$ , составленную последовательно из кривых  $X(t)$ ,  $Y(t)$ ,  $Z(t)$ , будем называть дополненным матрицантом.

Можно показать, что каждому классу смежности  $v \in \Phi/\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}}$  отвечает некоторая область  $\mathfrak{M}_v \subset \mathfrak{M}$  такая, что при  $H(t) \in \mathfrak{M}_v$  индексы  $m_+$ ,  $m_-$  соответствующего дополненного матрицанта удовлетворяют условию  $(m_+, m_-) \in v$ . При этом  $\mathfrak{M}_{v_1}, \mathfrak{M}_{v_2}$ , отвечающие различным  $v_1, v_2$ , не пересекаются и  $\mathfrak{M} = \bigcup_v \mathfrak{M}_v$ . Отсюда следует:

Теорема 4. 1) Пусть  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}} = \{(0, 0)\}$  — тривиальная подгруппа. Множество  $\mathfrak{M}$  распадается на счетное число непересекающихся областей  $\mathfrak{M}_{k_1, k_2}$ ,  $k_1, k_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Область  $\mathfrak{M}_{k_1, k_2}$  состоит из всех  $H(t) \in \mathfrak{M}$  таких, что соответствующие дополненные матрицанты  $X'(t)$  имеют индексы  $m_+ = k_1$ ,  $m_- = k_2$ . 2) Пусть  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}}$  — подгруппа ранга единица,  $(\chi p_1, \chi q_1)$  — ее базис,  $p_2, q_2$  — целые числа такие, что  $p_1 q_2 - p_2 q_1 = 1$ . Множество  $\mathfrak{M}$  распадается на счетное число непересекающихся областей  $\mathfrak{M}_{k, r}$ ,  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $r = 0, 1, \dots, \chi$ . Множество  $\mathfrak{M}_{k, r}$  состоит из всех  $H(t) \in \mathfrak{M}$ , для которых соответствующие дополненные матрицанты  $X'(t)$  имеют индексы  $m_+, m_-$ , удовлетворяющие соотношениям

$$\begin{vmatrix} m_+ & m_- \\ p_1 & q_1 \end{vmatrix} = k, \quad \begin{vmatrix} m_+ & m_- \\ p_2 & q_2 \end{vmatrix} \equiv r \pmod{\chi}. \quad (3)$$

3) Пусть  $\Phi_{\tilde{\mathfrak{M}}}$  — подгруппа ранга два;  $(\chi_1 p_1, \chi_1 q_1)$ ,  $(\chi_2 p_2, \chi_2 q_2)$  — ее базис;  $p_1 q_2 - p_2 q_1 = 1$ . Множество  $\mathfrak{M}$  распадается на  $\chi_1 \chi_2$  областей  $\mathfrak{M}_{r_1, r_2}$ ,  $r_1 = 0, 1, \dots, \chi_1$ ,  $r_2 = 0, 1, \dots, \chi_2$ . Область  $\mathfrak{M}_{r_1, r_2}$  состоит из всех  $H(t) \in \mathfrak{M}$ ,



для которых соответствующие дополненные матрицанты имеют индекс  $m_+$ ,  $m_-$ , удовлетворяющие соотношениям

$$\begin{vmatrix} m_- & m_+ \\ p_1 & q_1 \end{vmatrix} \equiv r_2 \pmod{\chi_2}, \quad \begin{vmatrix} m_+ & m_- \\ p_2 & q_2 \end{vmatrix} \equiv r_1 \pmod{\chi_1}.$$

Теоремы 3 и 4 решают сформулированную в 1<sup>0</sup> задачу.

5<sup>0</sup>. Структура областей устойчивости. Из результатов М. Г. Крейна, И. М. Гельфанда и В. Б. Лидского (<sup>1,2</sup>) следует, что уравнение (1) сильно устойчиво тогда и только тогда, когда его спектр  $\zeta$  лежит на единичной окружности и в спектре нет совпавших собственных значений разного рода. Легко показать, что соответствующее множество спектров  $\hat{\mathfrak{D}} \subset \Sigma$  распадается на  $N_{pq}$  областей  $\hat{\mathfrak{D}}^{(\mu)}$ ,  $\mu = \mu_1, \dots, \mu_{N_{pq}}$ , где

$$N_{pq} = \sum_{r=1}^{\min(p, q)} \left( \frac{1}{r} C_{p-1}^{r-1} C_{q-1}^{r-1} + \frac{r-1}{r} \sigma_p, r \sigma_q, r \right);$$

$\sigma_{m, r} = 0$ , если  $m \not\equiv 0 \pmod{r}$ ;  $\sigma_{m, r} = 1$ , если  $m \equiv 0 \pmod{r}$ .

Поскольку матрица  $I_n$  лежит на границе  $\hat{\mathfrak{D}}(\mu)$ , выбирая подходящим образом матрицу  $Z_0$  получим, что под дополненным матрицантом  $X'(t)$  можно понимать кривую, составленную последовательно из матрицанта  $X(t)$  и кривой  $Y(t)$  такой, что  $Y(0) = X(1)$ ,  $Y(1) = I_n$ ,  $\zeta[Y(t)] \in \hat{\mathfrak{D}}^{(\mu)}$  при  $0 \leq t < 1$  и при  $t$ , достаточно близком к 1, спектр  $\zeta[Y(t)]$  лежит на дуге  $\rho = e^{i\varphi}$ ,  $0 < \varphi < \varepsilon_0 < \pi$ .

Группа  $\Phi_{\hat{\mathfrak{D}}^{(\mu)}}$  вычисляется без труда:  $\Phi_{\hat{\mathfrak{D}}^{(\mu)}}$  не зависит от  $\mu$ , имеет ранг единица и базис  $(p, q)$ . Из теоремы 4 следует:

Теорема 5. Пусть  $\chi > 0$  — общий наибольший делитель чисел  $p, q$ , так что  $p = \chi r_1$ ,  $q = \chi q_1$ , где  $r_1$  и  $q_1$  — взаимно простые числа. Пусть  $p_2, q_2$  — целые числа такие, что  $p_1 q_2 - p_2 q_1 = 1$ . Множество  $\mathfrak{D}$  всех сильно устойчивых  $H(t) \in L$  распадается на счетное число областей  $\mathfrak{D}_{k, r}^{(\mu)}$  («области устойчивости»), каждая из которых характеризуется одним из  $N_{pq}$  возможных типов  $\mu$  спектра и целыми числами  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, r = 0, 1, \dots, \chi$ , которые определяются соотношениями (3), где  $m_+, m_-$  — индексы соответствующих дополненных матрицантов.

6<sup>0</sup>. Структура областей неустойчивости. Для сильной неустойчивости, очевидно, достаточно, чтобы хотя одна точка спектра лежала вне единичной окружности. Можно показать, что это условие и необходимо. Обозначим через  $\mathcal{H}$  множество всех сильно неустойчивых  $H(t)$ ;  $\tilde{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{H}}$  — его проекции в  $\mathfrak{G}$  и  $\Sigma$ . Под дополненным матрицантом  $X'(t)$  теперь можно понимать кривую, составленную последовательно из матрицанта  $X(t)$  и кривой  $Y(t)$ ,  $0 \leq t \leq 1$ ,  $Y(0) = X(1)$ ,  $Y(1) = I_n$ , такой, что хотя бы одна точка спектра  $\zeta[Y(t)]$  при  $0 \leq t < 1$  лежит вне единичной окружности.

Теорема 6. При  $p > 1$  или  $q > 1$  множество  $\mathcal{H}$  является областью. При  $p = q = 1$  множество  $\mathcal{H}$  распадается на счетное число областей  $\mathcal{H}_k$ ,  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Область  $\mathcal{H}_k$  состоит из всех  $H(t) \in L$ , для которых соответствующие дополненные матрицанты удовлетворяют условию  $\Delta \text{Arg}^{(+)} X'(t) - \Delta \text{Arg}^{(-)} X'(t) = 2\pi k$ .

Аналогичным образом без труда выясняется структура любого из множеств, перечисленных в пункте 1<sup>0</sup>.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
19 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Крейн, Сборн. Памяти А. А. Андропова, Изд. АН СССР, 1955, стр. 414.  
<sup>2</sup> И. М. Гельфанд, В. Б. Лидский, УМН, 10, в. 1 (63), 3 (1955). <sup>3</sup> В. А. Якубович, ДАН, 74, № 5 (1950). <sup>4</sup> В. А. Якубович, Матем. сборн., 37 (79), в. 1 (1955). <sup>5</sup> В. А. Якубович, Матем. сборн., 44 (86), в. 3, 313 (1958). <sup>6</sup> В. А. Якубович, Вестн. ЛГУ, № 13, в. 3 (1958). <sup>7</sup> Л. С. По н т р я г и н, Непрерывные группы, М., 1954. <sup>8</sup> А. Г. Курош, Теория групп, М.—Л., 1944, стр. 140.

М. Н. КОГАН

## О СОХРАНЕНИИ ВИХРЕЙ И ТОКОВ В МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком А. А. Дородницким 23 II 1961)

В классической гидродинамике справедлива теорема Томсона, утверждающая, что циркуляция скорости по любому жидкому замкнутому контуру остается во все время течения постоянной или что вихри движутся вместе с частицами жидкости. Легко проверить, что в магнитной гидродинамике эта теорема не выполняется. Однако здесь справедливо утверждение, в известной степени играющее ту же роль, что и теорема Томсона. Цель настоящей работы состоит в доказательстве соответствующей теоремы.

Рассмотрим течение несжимаемой жидкости с бесконечной электропроводностью. Будем считать течение слабо возмущенным, т. е. предполагаем, что  $\mathbf{V} - \mathbf{V}_0$  и  $\mathbf{H} - \mathbf{H}_0$  и их производные малы, так что квадратами этих величин можно пренебречь. Здесь  $\mathbf{V}$  и  $\mathbf{H}$  — соответственно векторы скорости и магнитного поля; индексом нуль отмечены величины, относящиеся к основному невозмущенному потоку.

Вместо поля  $\mathbf{H}$  введем соответствующую ему скорость Альфвена  $\mathbf{A} = \mathbf{H} / \sqrt{4\pi\rho}$ , где  $\rho$  — плотность жидкости.

Рассмотрим произвольный контур, движущийся либо со скоростью  $\mathbf{V}_0 \pm \mathbf{A}_0$ , либо со скоростью  $\mathbf{V}_0 - \mathbf{A}_0$ . Для этого контура можно сформулировать следующую теорему:

**Т е о р е м а.** В слабо возмущенной несжимаемой жидкости с бесконечной электропроводностью циркуляция вектора  $\mathbf{V} \pm \mathbf{A}$  по произвольному контуру, движущемуся со скоростью  $\mathbf{V}_0 \mp \mathbf{A}_0$ , постоянна.

Рассмотрим контур, движущийся со скоростью  $\mathbf{V}_0 - \mathbf{A}_0$ . Поскольку контур недеформируемый, то

$$\frac{d}{dt} \oint (\mathbf{V} + \mathbf{A}, d\mathbf{r}) = \oint \left( \frac{d}{dt} (\mathbf{V} + \mathbf{A}), d\mathbf{r} \right) \quad \left( \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{V}_0 - \mathbf{A}_0, \nabla) \right). \quad (1)$$

Уравнения движения и индукции магнитной гидродинамики после линеаризации и введения скорости Альфвена вместо поля можно записать в виде

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}_0, \nabla) \mathbf{V} = -\text{grad} \left( \frac{p}{\rho} + \frac{A^2}{2} \right) + (\mathbf{A}_0, \nabla) \mathbf{A}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{V}_0, \nabla) \mathbf{A} = (\mathbf{A}_0, \nabla) \mathbf{V}, \quad (3)$$

где  $p$  — давление.

Складывая (2) и (3), получим

$$\frac{\partial (\mathbf{V} + \mathbf{A})}{\partial t} + (\mathbf{V}_0, \nabla) (\mathbf{V} + \mathbf{A}) = (\mathbf{A}_0, \nabla) (\mathbf{V} + \mathbf{A}) - \text{grad} \left( \frac{p}{\rho} + \frac{A^2}{2} \right)$$

$$\frac{d(\mathbf{V} + \mathbf{A})}{dt} = -\text{grad}\left(\frac{p}{\rho} + \frac{A^2}{2}\right). \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1), убеждаемся в справедливости теоремы для контура, движущегося со скоростью  $\mathbf{V}_0 - \mathbf{A}_0$ .

Для доказательства теоремы для контура, движущегося со скоростью  $\mathbf{V}_0 + \mathbf{A}_0$ , вычитая (3) из (2), получим

$$\frac{d(\mathbf{V} - \mathbf{A})}{dt} = -\text{grad}\left(\frac{p}{\rho} + \frac{A^2}{2}\right) \quad \left(\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{V}_0 + \mathbf{A}_0, \nabla)\right). \quad (5)$$

Составляя выражение, аналогичное (1), для циркуляции вектора  $\mathbf{V} - \mathbf{A}$ , убеждаемся в справедливости и этой части теоремы.

Полученный результат можно представить в несколько ином виде.

Применив к уравнениям (4) и (5) операцию  $\text{rot}$ , получим

$$\frac{\partial \vec{\omega}_1}{\partial t} + (\mathbf{V}_0 - \mathbf{A}_0, \nabla) \vec{\omega}_1 = 0, \quad \frac{\partial \vec{\omega}_2}{\partial t} + (\mathbf{V}_0 + \mathbf{A}_0, \nabla) \vec{\omega}_2 = 0, \quad (6)$$

где  $\vec{\omega}_1 = \text{rot}(\mathbf{V} + \mathbf{A})$  и  $\vec{\omega}_2 = \text{rot}(\mathbf{V} - \mathbf{A})$ .

Таким образом,  $\text{rot}(\mathbf{V} + \mathbf{A})$  перемещается относительно жидкости со скоростью  $-\mathbf{A}_0$ , а  $\text{rot}(\mathbf{V} - \mathbf{A})$  — со скоростью  $\mathbf{A}_0$ , т. е., в отличие от обычной гидромеханики, имеется два возможных направления перемещения вихрей, причем вихри не скреплены жидкостью.

Полученный результат позволяет выяснить механизм образования следов и вихревых пелен, возникающих около движущихся в жидкости тел.

Рассмотрим движение тела в нежимаемой вязкой жидкости с конечной электропроводностью. На достаточно большом расстоянии от тела течение всегда будет слабо возмущенным, и уравнения могут быть линеаризованы (приближение Осеена).

Очевидно, что возникающие около тела вихри, согласно доказанному,

будут двигаться в направлениях  $(\mathbf{V}_0 - \mathbf{A}_0)$  и  $(\mathbf{V}_0 + \mathbf{A}_0)$ , а наличие вязкости и электропроводности будет приводить к размыванию получающейся картины (рис. 1).

Для частного случая обтекания цилиндра при магнитном поле, параллельном скорости набегающего потока, задача Осеена рассмотрена в работе (1). В согласии со сказанным выше, при конечной электропроводности имеются два вихревых следа, один из которых при  $\mathbf{A}_0 > \mathbf{V}_0$  уходит вверх по потоку.

Отметим, что при не малых возмущениях циркуляция векторов  $\mathbf{V} \pm \mathbf{A}$  сохраняется соответственно вдоль контуров, движущихся со скоростью  $\mathbf{V} \mp \mathbf{A}$ , если во всем потоке  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{H}$  или если течение в пространствах градиента скорости и поля вырождается в линию.

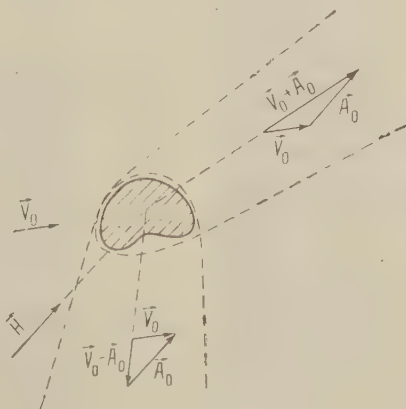


Рис. 1

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Yosinobu, J. Phys. Soc. Japan, 15, № 1 (1960).



К. К. ШАЛЬНЕВ

# СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ КАВИТАЦИОННОЙ ЭРОЗИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТМАСС

(Представлено академиком П. Я. Кочиной 26 I 1961)

Наглядное представление о сопротивляемости эрозии некоторых металлов дает шкала относительной сопротивляемости (табл. 1), составленная

Таблица 1

Материал	Твердость по Бригеллю	Сопротивляемость эрозии	Материал	Твердость по Бригеллю	Сопротивляемость эрозии
Алюминиевый сплав катаный	48	1	Хромоникелевая сталь 18 — 8,		
Чугун	171	11	сваренная электросваркой	218	280
Железо ковкое	105	36	То же, прокатанная	405	5000
Бронза	153	44	Сплав Со65, Cr30,		
Бронза	165	163	Va4	486	8000
Фторопласт	3—12				

нами по данным испытания образцов методом проточной кавитации (1). Сопротивляемость эрозии выражается отношением потерь веса на эрозии образца наиболее слабого материала (алюминия), к потере веса образца данного материала. Известны и другие шкалы относительной сопротивляемости кавитационной эрозии металлов, но совершенно отсутствуют такие данные для полимерных пластмасс. Между тем полимеры обладают физическими и механическими свойствами, отличающимися от свойств металлов, именно такими, которые могут иметь большое влияние на сопротивляемость эрозии: мелкозернистость и однородность структуры, высокая ударная вязкость при малой механической прочности и др. (табл. 2)

Таблица 2

Материал	Удельн. вес, $\gamma$	Модуль упруг. $E$ , кг·мм <sup>-2</sup>	Прочн. на разр. $\sigma_{вр}$ , кг·см <sup>-2</sup>	Тверд. по Бригеллю $H_B$	Ударн. вязк. $a_k$ , кг·м·см <sup>-2</sup>
Алюминий листовой	2,6	7000	~1150	23	~2,5
Сплав ЭИ-437Б	8,2	19 700	9600	315	12
Бронза прутковая	8,5	11 200	6000	140	4—6
Плексигласс	—	13000—28000	400—540	20	0,08—0,12
Полистирол	—	—	900	14	0,15
Фторопласт-3	2,0—2,16	—	300—400	(10—13)	0,20—0,30
Фторопласт-4	2,1—2,3	3850—4550	140—250	12,2 (3—4) 8	1,00

Наши опыты с некоторыми полимерами и металлами были поставлены в гидродинамической трубе № 3 Института механики АН СССР в рабоче



Рис. 2. Фотооснимки эрозии на пластинчатых образцах разных материалов через 100 час. испытания: а — алюминий, б — полистирол, в — плексигласс, г — фторопласт-3, д — фторопласт-4

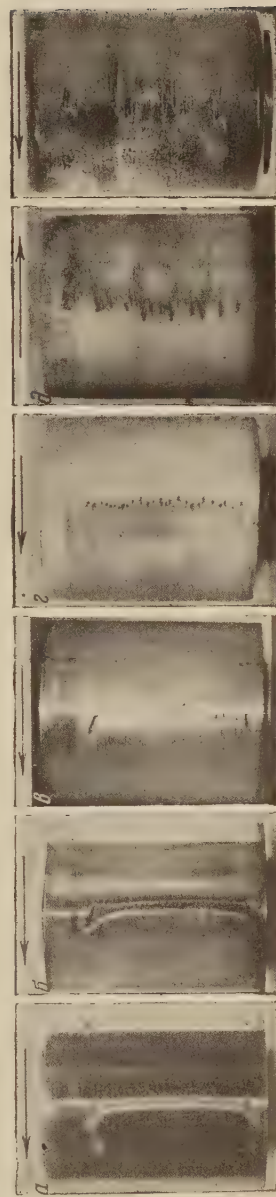


Рис. 3. Фотооснимки эрозии на цилиндрических образцах: а — сплав ЭИ-437Б через 50 час., б — сплав ЭИ-437Б через 75 час., в — бронза через 50 час., г — фторопласт-4 через 25 час. д — фторопласт-4 через 75 час., е — фторопласт-3 через 100 час.



камере сечением  $12 \times 50 \text{ мм}^2$  (рис. 1) при одной и той же скорости на продольной оси камеры  $v = 20 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$ , и постоянной длине зоны кавитации  $\lambda = l_k/d = 2,5$ , где  $d$  — диаметр модели — круглого цилиндра-возбудителя кавитации. Такая длина зоны кавитации соответствует максимальной интенсивности эрозии (<sup>2</sup>). Температура воды в опытах изменялась в пределах  $13 \div 28^\circ$ , но это обстоятельство не должно было сказываться на результатах опытов, так как стадия кавитации, ее длина  $\lambda$ , поддерживалась постоянной регулированием давления независимо от скорости течения в рабочей камере. Максимальная продолжительность испытания образцов была установлена в 100 час. Модель круглого профиля диаметром  $d = 12 \text{ мм}$  устанавливалась между двумя параллельными плексигласными стенками камеры и вплотную к ним. В качестве образцов служили сначала пластинки, помещаемые на стенках камеры против торцов модели и зоны кавитации и заделанные в стенки заподлицо с их поверхностью, а затем для этой цели стала использоваться сама модель, возбуждающая кавитацию (рис. 1). Показателем сопротивляемости эрозии служила внешняя картина разрушения. Такая качественная оценка была принята в целях сокращения срока опытов и в то же время была достаточной для того, чтобы определить место полимеров в относительной шкале сопротивляемости материалов эрозии.

Испытаны были следующие материалы: полимеры — плексиглас, полистирол, фторопласт-3, фторопласт-4 и металлы — листовой алюминий, никелевый сплав ЭИ-437Б и прутковая бронза.

Химический состав материалов описан в соответствующих справочниках и здесь не приводится. Характеристика механических свойств дана в табл. 2.

Кавитация за моделью круглого профиля и ее развитие по стадиям описаны в других статьях (<sup>3,4</sup>). Здесь следует сказать о видах эрозии, которая наблюдалась на образцах слабых металлов, поскольку о сопротивляемости эрозии судили по внешней картине повреждения образцов. На металлических образцах — пластинках наблюдалась эрозия двух видов: 1) позади модели — хвостовая и 2) противолежащая переднему концу зоны кавитации и диаметрально расположенная на поперечной оси модели — передне-боковая (рис. 2, а—в). На цилиндрических образцах эрозия располагалась вдоль образующих цилиндра симметрично, по обему его стоянам, в створе боковой эрозии пластинок — боковая эрозия (рис. 3).

В начальной стадии боковая эрозия цилиндрических образцов обычно состоит из круглых язвенок, заметных простым глазом и расположенных по образующим одна за другой (рис. 3 в, г). В более развитой стадии эрозии отдельные язвочки, увеличиваясь в размерах, сливаются в одну канавку, расширяющуюся к концам вблизи пограничных стенок (рис. 3а).

Сравним результаты опытов с пластинками и с цилиндрическими образцами (табл. 3, рис. 2 и 3). Несмотря на одинаковые сроки испытания металлы были разрушены кавитацией на большую глубину и площадь, чем полимеры той же или меньшей твердости. Так, например, фторопласт-3 получил очень слабое разрушение в виде едва заметной шероховатости полированных образцов, на образце полистирола боковая эрозия достигла глубины 0,5—0,6 мм, в то время как хвостовая эрозия наблюдалась только лобой шероховатости.

На основании качественного сравнения сопротивляемости металлических образцов-моделей (бронзы и сплава ЭИ-437Б) и фторопластов, послед-

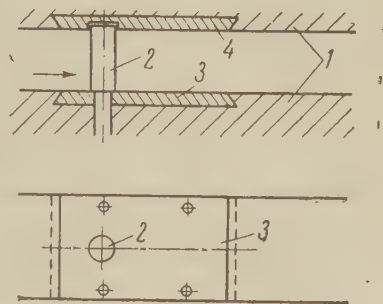


Рис. 1. Схема испытания образцов на сопротивляемость кавитационной эрозии: 1 — стенки рабочей камеры, 2 — модель круглого профиля, она же цилиндрический образец, 3 и 4 — образцы-пластинки



Материал	Срок испытания, час	Эрозия
П л а с т и н к и		
Алюминий листовой	100	Интенсивная
Плексигласс	100	Интенсивная
Полистирол	100	Боковая — интенсивная. хвостовая — едва заметные следы
Фторопласт-3	100	Хвостовая и боковая — следы
Фторопласт-4	100	Боковая — следы, хвостовая — следы и вмятины
К р у г л ы е   ц и л и н д р ы		
Бронза	50	Боковая — глубокие точечные язвины
Сплав ЭИ-437Б	24	Шероховатость у концов
	50	Боковая — точечные язвины
	76	Боковая — сплошная канава
Фторопласт-4	25	Боковая — мелкие точечные язвинки
	75	Боковая и задняя, продолговатые неглубокие вмятины в направлении течения
Фторопласт-3	100	Боковая и задняя, продолговатые неглубокие вмятины в направлении течения и шероховатость

ние должны быть расположены по крайней мере между 5 и 6 строками шкалы табл. 1 с показателем сопротивляемости не менее 200. Чтобы определить более высокий предел сопротивляемости, требуется поставить опыты с образцами стали 18—8. Тем не менее по результатам опытов можно сделать следующие выводы.

1. Среди испытанных полимеров наибольшей сопротивляемостью эрозии обладают фторопласт-3 и фторопласт-4. Сопротивляемость фторопластов выше, чем алюминия, бронзы и ЭИ-437Б.

2. Поскольку механическая прочность (на разрыв, твердость) фторопластов намного меньше прочности металлов, то высокую сопротивляемость фторопластов кавитационной эрозии следует объяснить их мелкозернистой структурой, более однородной, чем у металлических сплавов.

3. Среди полимеров наибольшей стойкостью против кавитационной эрозии обладают те, которые одновременно с более высокой твердостью имеют и высокую ударную вязкость.

4. Однородность структуры и высокая ударная вязкость должны являться основными свойствами, предъявляемыми к материалам, устойчивым против кавитационной эрозии.

Институт механики  
Академии наук СССР

Поступило  
10 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. M. Mousson, Tr. ASME, **59**, № 5 (1937). <sup>2</sup> К. К. Шальнев, Изв. АН СССР, ОТН, № 1 (1956). <sup>3</sup> К. К. Шальнев, ДАН, **61**, № 5 (1948). <sup>4</sup> К. К. Шальнев, ДАН, **97**, № 5 (1954).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Б. М. НАЙМАРК

**НЕКОТОРЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ  
В ТЕОРИИ МАКСВЕЛЛОВСКОГО ТЕЛА**

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 16 II 1961)

Некоторые физические задачи о движении упругого тела, в котором напряжения релаксируют, приводят к отысканию вектора смещений тела  $\mathbf{u}(x_1, x_2, x_3, t)$  с компонентами  $u_1, u_2, u_3$  и тензоры напряжений  $\sigma_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3, t)$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ , которые удовлетворяют следующей системе уравнений:

$$\vec{\sigma} = N_1 \vec{\varepsilon} - N_2 \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{2\mu}{3T} \vec{\varepsilon} d\tau, \quad (1)$$

$$\mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \rho \mathbf{F} = \vec{\Phi}_t(\mathbf{u}),$$

где  $\vec{\varepsilon}$  — столбец с компонентами  $\partial u_1 / \partial x_1, \partial u_2 / \partial x_2, \partial u_3 / \partial x_3, \partial u_1 / \partial x_2 + \partial u_2 / \partial x_1, \partial u_1 / \partial x_3 + \partial u_3 / \partial x_1, \partial u_2 / \partial x_3 + \partial u_3 / \partial x_2$ ;  $\vec{\sigma}$  — столбец с компонентами  $\sigma_{x_1 x_1}, \sigma_{x_2 x_2}, \sigma_{x_3 x_3}, \sigma_{x_1 x_2}, \sigma_{x_1 x_3}, \sigma_{x_2 x_3}$ ;  $\lambda, \mu$  — положительные константы (постоянные Лямэ);  $\rho(x_1, x_2, x_3)$  — положительная функция (плотность);  $\mathbf{F}(x_1, x_2, x_3, t)$  — вектор с компонентами  $F_1, F_2, F_3$  (вектор объемных сил);  $T(x_1, x_2, x_3, t, \vec{\sigma})$  — положительная функция (время релаксации);  $N_1$  и  $N_2$  — следующие матрицы 6-го порядка:

$$N_1 = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix}, \quad N_2 = \begin{pmatrix} 2\lambda - 4\mu - 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 - 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Вектор  $\vec{\Phi}_t(\mathbf{u})$  имеет следующие три компоненты  $\Phi_{it}(\mathbf{u})$ :

$$\Phi_{it_1}(\mathbf{u}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{2\mu}{3T} \left( 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \frac{\partial u_j}{\partial x_j} - \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) d\tau +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x_j} \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) d\tau + \frac{\partial}{\partial x_k} \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) d\tau,$$

где индексы  $i, j, k$  принимают значения 1, 2, 3 и получаются из 1, 2, 3 круговой перестановкой.

Мы в дальнейшем предположим, что точка  $x_1, x_2, x_3$  принадлежит ограниченной области  $D$  трехмерного пространства и что граница  $\Gamma$  области  $D$  является поверхностью, кривизна которой непрерывна. Кроме того, мы будем считать, что  $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ , а граница, разделяющая  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , является гладкой кривой.

Мы рассмотрим следующие три краевые задачи.

1. Первая краевая задача. Найти вектор  $\mathbf{u}(x_1, x_2, x_3, t)$  и тензор напряжений  $\sigma_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3, t)$ , удовлетворяющие уравнениям (1) и краевому условию

$$\mathbf{u}(s) = \vec{\varphi}(s, t), \quad s \in \Gamma,$$

где  $\vec{\varphi}(s, t)$  — заданный вектор.

2. Найти вектор  $\mathbf{u}(x_1, x_2, x_3, t)$  и тензор напряжений  $\sigma_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3, t)$ , удовлетворяющие уравнениям (1) и краевым условиям

$$\sigma_{x_i x_1} \cos nx_1 + \sigma_{x_i x_2} \cos nx_2 + \sigma_{x_i x_3} \cos nx_3|_{\Gamma} = X_i(s, t), \quad s \in \Gamma, \quad i = 1, 2, 3,$$

где  $\cos nx_1, \cos nx_2, \cos nx_3$  — направляющие косинусы внешней нормали к границе  $\Gamma$ ;  $X_i(s, t)$  — заданный вектор (вектор внешних усилий).

3. Найти вектор  $\mathbf{u}(x_1, x_2, x_3, t)$  и тензор  $\sigma_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3, t)$ , удовлетворяющие уравнениям (1) и на  $\Gamma_1$  краевым условиям 1, а на  $\Gamma_2$  — краевым условиям 2.

Мы определим обобщенное решение поставленных краевых задач. Для этого введем гильбертово пространство  $\mathfrak{M}$  и нормированное пространство  $\mathfrak{M}(t_1, t_2)$  следующим образом.  $\mathfrak{M}$  является ортогональной суммой двух гильбертовых пространств  $L_2(D)$  и  $\mathfrak{H}(D)$ , где  $L_2(D)$  — гильбертово пространство векторов с 6 компонентами и модулем, квадрат которого суммируем по области  $D$ , а  $\mathfrak{H}(D)$  — одно из трех гильбертовых пространств  $H_1(D), H_{II}(D), H_{III}(D)$ , введенных в работах <sup>(1, 2)</sup>. Напомним, что скалярным произведением в этих пространствах является выражение

$$\begin{aligned} W(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = & \iiint_D \left[ \lambda \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \right) + \right. \\ & + 2\mu \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + 2\mu \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + 2\mu \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \frac{\partial v_3}{\partial x_3} + \mu \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \right) + \\ & \left. + \mu \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_1} \right) + \mu \left( \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial v_2}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2} \right) \right] dx_1 dx_2 dx_3. \end{aligned} \quad (4)$$

При этом пространство  $H_1(D)$  получается замыканием в скалярном произведении (4) линейного множества непрерывно дифференцируемых векторов  $\mathbf{u}$ , обращающихся в нуль на  $\Gamma$ ;  $H_{III}(D)$  является замыканием в скалярном произведении (4) линейного множества непрерывно дифференцируемых векторов, обращающихся в нуль на  $\Gamma_1$ , а  $H_{II}(D)$  — замыкание в (4) линейного множества непрерывно дифференцируемых векторов, удовлетворяющих условиям

$$\iiint_D \mathbf{u} dx_1 dx_2 dx_3 = 0, \quad \iiint_D (\mathbf{R} \times \mathbf{u}) dx_1 dx_2 dx_3 = 0,$$

где  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор точки  $x_1, x_2, x_3$ . Скалярное произведение в  $\mathfrak{M}$  обозначим через  $(\cdot, \cdot)$ , а норму — через  $\|\cdot\|$ . Операторы проектирования из  $\mathfrak{M}$  на  $\mathfrak{H}$  и  $L_2(D)$ , обозначим  $P_{\mathfrak{H}}$  и  $P_{L_2}$ .

Через  $\mathfrak{M}(t_1, t_2)$  мы обозначим линейное нормированное пространство вектор-функций со значениями в  $\mathfrak{M}$ , определенных на отрезке  $t_1 \leq t \leq t_2$ , с нормой

$$\|\vec{\Psi}\|_{(t_1, t_2)} = \sup_{t_1 \leq t \leq t_2} \|\vec{\Psi}(t)\|.$$

$\mathfrak{M}(t_1, t_2)$  — полное пространство, сходимость в котором означает равномерную на отрезке  $t_1 \leq t \leq t_2$  сходимость вектор-функций по норме в  $\mathfrak{M}$ .

Умножим первое уравнение (1) скалярно на какой-либо вектор  $\vec{\varphi} \in L_2(D)$ , второе — на  $\mathbf{v} \in \mathfrak{H}$ , проинтегрируем слева по области  $D$ , взяв во втором уравнении этот интеграл по частям, и обозначим через  $\mathbf{u}_2$  решение уравнения

$$\mu \Delta \mathbf{u}_2 + (\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u}_2 + \rho \mathbf{F} = 0 \quad (5)$$

с одним из краевых условий

$$1'. \quad \mathbf{u}_2|_{\Gamma} = \vec{\varphi}(s, t).$$

$$2'. \quad \sigma_{2x_i x_1} \cos nx_1 + \sigma_{2x_i x_2} \cos nx_2 + \sigma_{2x_i x_3} \cos nx_3|_{\Gamma} = X_i(s, t) \quad i = 1, 2, 3,$$

$$\text{где } \sigma_{2x_i x_j} = \mu \left( \frac{\partial u_{2i}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_{2j}}{\partial x_i} \right) + \lambda \delta_{ij} \operatorname{div} \mathbf{u}_2.$$

$$3'. \quad \Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2, \text{ на } \Gamma_1 \text{ выполняется } 1', \text{ на } \Gamma_2 — 2'.$$

Обозначив через  $\vec{\psi}$  пару  $\{\mathbf{u}_1, \vec{\sigma}\}$ , где  $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u} - \mathbf{u}_2$ , мы можем дать следующее

**Определение.** Решением уравнений (1) с одним из краевых условий 1—3 называется такая пара  $\{\mathbf{u}, \vec{\sigma}\}$ , что пара  $\psi_1 = \{\mathbf{u}_1, \vec{\sigma}\}$  удовлетворяет для любого  $\vec{\psi} \in \mathfrak{M}$  функциональному уравнению

$$\begin{aligned} (\vec{\psi}_1, \vec{\psi}) = & \iiint_D [N_1 P_{\mathfrak{F}} \vec{\psi}_1, P_{L_2} \vec{\psi}] dx_1 dx_2 dx_3 - \\ & - \iiint_D \left[ N_2 \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{2\mu}{3T} P_{\mathfrak{F}} \vec{\psi}_1 d\tau, P_{L_2} \vec{\psi} \right] dx_1 dx_2 dx_3 + \\ & + \iiint_D \left[ N_2 \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{2\mu}{3T} P_{\mathfrak{F}} \vec{\psi}_1 d\tau, P_{\mathfrak{F}} \vec{\psi} \right] dx_1 dx_2 dx_3 - \\ & - \iiint_D \left[ N_2 \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{2\mu}{3T} \vec{\varepsilon}_2 d\tau, P_{L_2} \vec{\psi} \right] dx_1 dx_2 dx_3 + \\ & + \iiint_D \left[ N_2 \int_0^t \exp \left[ - \int_{\tau}^t \frac{ds}{T} \right] \frac{2\mu}{3T} \vec{\varepsilon}_2 d\tau, P_{\mathfrak{F}} \vec{\psi} \right] dx_1 dx_2 dx_3, \end{aligned} \quad (6)$$

$\vec{\varepsilon} = \vec{\varepsilon}_1 + \vec{\varepsilon}_2$ ;  $\vec{\varepsilon}_1$  и  $\vec{\varepsilon}_2$  — столбцы, соответствующие векторам  $\mathbf{u}_1$  и  $\mathbf{u}_2$ .

Рассмотрим какое-нибудь  $t_0$  и разобьем отрезок  $0 \leq t \leq t_0$  на  $n$  равных частей  $\tau_i \leq t \leq \tau_{i+1}$ ,  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ,  $\tau_0 = 0$ ,  $\tau_{n+1} = t_0$  и положим  $T(x_1, x_2, x_3, \vec{\sigma}(t)) = T(x_1, x_2, x_3, \vec{\sigma}(\tau_i))$ ,  $\tau_i \leq \tau \leq \tau_{i+1}$ . Тогда уравнения с краевыми условиями 1—3 становятся линейными на каждом из отрезков  $\tau_i \leq \tau \leq \tau_{i+1}$ , и из оценок правых частей (6) следует, что (1) краевые задачи имеют единственное решение, принадлежащее  $\mathfrak{M}(0, t_0)$ . Найденное таким образом решение  $\vec{\psi}_{1n} \in \mathfrak{M}(0, t_0)$  назовем ломаной Эйлера краевой задачи (1), 1—3.

**Лемма 1.** Семейство ломаных Эйлера равномерно ограничено и равномерно непрерывно по норме в  $\mathfrak{M}$  на отрезке  $0 \leq t \leq t_0$ , если выполняются условия:

$$\begin{aligned} \sup_{0 \leq t \leq t_0} W(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_2) < \infty, & \quad \inf_{\substack{x \in D \\ 0 \leq t \leq t_0}} T(x_1, x_2, x_3, t, \vec{\sigma}) > 0. \end{aligned} \quad (7)$$

$$-\infty < |\vec{\sigma}| < \infty$$

Доказательство леммы основано на применении к правой части (6) неравенства Коши—Буняковского и условий (7).



Теорема 1. Пусть выполняются условия (7). Пусть кроме этого

$$\sup_{0 \leq t \leq t_0} \left| \frac{\partial}{\partial t} W(u_2, u_2) \right| < \infty, \quad \sup_{\substack{x \in D \\ 0 \leq t \leq t_0}} \left| \frac{\partial T}{\partial t} \right| < \infty, \quad \sup_{\substack{x \in D \\ 0 \leq t \leq t_0}} \left| \frac{\partial T}{\partial \vec{\sigma}} \right| < \infty. \quad (8)$$

$$-\infty < |\vec{\sigma}| < \infty \quad -\infty < |\vec{\sigma}| < \infty$$

Тогда уравнение (6) имеет единственное решение, принадлежащее  $\mathfrak{M}(0, t_0)$ .

Идея доказательства. Выберем на отрезке  $0 \leq t \leq t_0$  счетную всюду плотную последовательность  $t_i$ ; для каждого из  $t_i$  выбираем слабо сходящуюся последовательность ломаных Эйлера  $\vec{\psi}_{1n_1 n_2 \dots n_{i-1} n_i}$  из уже выбранной подпоследовательности  $\psi_{1n_1 n_2 \dots n_{i-1}}$ , сходящейся в точках  $t_1, t_2, \dots, t_{i-1}$ . Это всегда можно сделать в силу равномерной ограниченности семейства  $\vec{\psi}_{1n}$ . Выберем из последовательностей  $\psi_{1n_1 n_2 \dots n_s}$  диагональную подпоследовательность  $\vec{\psi}_{1n}$ , сходящуюся слабо в силу равномерной непрерывности семейства  $\vec{\psi}_{1n}$  к некоторому пределу  $\vec{\psi}_1$ . Оценки правой части (6) приводят к тому, что этот предел является решением (6). Если же существуют два решения  $u_1$  и  $v_1$ , то из оценок правой части (6) следует соотношение

$$|(\vec{\psi}_1 - \vec{\varphi}_1, \psi)| < ct_0 |(\vec{\psi}_1 - \vec{\varphi}_1, \vec{\psi})|, \quad \psi \in \mathfrak{M},$$

где константа  $c$  не зависит от  $t$ . Отсюда следует единственность решения.

Чтобы найти приближенное решение (6), можно воспользоваться методом типа Галеркина. Пусть  $g_i$  — базис в  $\mathfrak{M}$ . Приближенное решение

$$\vec{\psi}^{(n)}(t) = \sum_{i=1}^n c_i^{(n)}(t) g_i \quad \text{найдем из системы уравнений}$$

$$c_k^{(n)}(t) = \Phi_t \left( \sum_{i=1}^n c_i^{(n)}(t) g_i, g_k \right), \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (9)$$

где через  $\Phi_t(\vec{\psi}, \vec{\psi})$  обозначена правая часть (6).

Теорема 2. Пусть выполняются условия (7), (8). Тогда система (9) имеет решение и притом единственное. Кроме того, для любого  $\vec{\psi} \in \mathfrak{M}$  и равномерно на всем отрезке  $0 \leq t \leq t_0$ .

$$(\vec{\psi}_1 - \vec{\psi}_1^{(n)}, \vec{\psi}) \rightarrow 0, \quad n \rightarrow \infty,$$

где  $\vec{\psi}_1$  — решение уравнения (6).

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта  
Академии наук СССР

Поступило  
13 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Г. Михлин, Проблема минимума квадратичного функционала, 1952.
- <sup>2</sup> Б. М. Наймарк, Тр. Инст. физики Земли, № 11 (178) (1959).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

П. Е. КРАСУШКИН

ПРОБЛЕМА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ДЛИННЫХ  
И СВЕРХДЛИННЫХ РАДИОВОЛН ВОКРУГ ЗЕМЛИ И НИЖНИЕ  
СЛОИ ИОНОСФЕРЫ (С, D и E) В СВЕТЕ ТЕОРИИ ИНФОРМАЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 3 IV 1961)

Решение краевой задачи (1), (2) дает функциональную связь между полем и средой:

$$\{\Phi_i = f_i(\{a_i^c\}_1^N; \{\bar{a}_i^{hc}\}_{N+1}^\infty)\}_{i=1}^N; \{a_i^c = f_i^{-1}(\{\Phi_i\}_1^N; \{\bar{a}_i^{hc}\}_{N+1}^\infty)\}_{i=1}^N, \quad (1)$$

где  $\{\Phi_i\}_1^N$  — параметры, определяющие существенные для рассматриваемой проблемы черты электромагнитного поля, а  $\{a_i^c\}_1^N$  — существенные и  $\{\bar{a}_i^{hc}\}_{N+1}^\infty$  — несущественные параметры среды. Разделение на  $\{a_i^c\}_1^N$  и  $\{\bar{a}_i^{hc}\}_{N+1}^\infty$  производится введением  $\varepsilon$ -сетей в пространстве  $H_{\Phi N}$ ,  $\{\Phi_i\}_1^N \in H_{\Phi N}^1$ , где  $\varepsilon$  определяет точность идеализации.

Задача согласования опытных данных  $\{\Phi_i\}_1^N$  и  $\{a_i^c\}_1^N$  в узлах  $\varepsilon$ -сетей состоит в наложении связи (1) на аргументы функции распределения вероятности  $W_{\text{exp}}[\{\Phi_i\}_1^N, \{a_i^c\}_1^N]$ . Согласно теории информации (3) это приводит к выигрышу информации о поле и среде. Для приближенного согласования применим метод смешанных исходных данных (сокращенно с. и. д.). Выделим из  $\{a_i^c\}_1^N$  достоверные в пределах  $\varepsilon$ -сети параметры  $\{a_i^{c, \pi}\}_1^P$  ( $P \leq N$ ) и дополним достоверными  $\{\Phi_i^\pi\}_1^R$  до  $N = P + R$ . Взяв их за исходные данные задачи, найдем неизвестные  $\{a_i^{c, x}\}_{P+1}^N$  из (1):

$$\{\Phi_i^\pi = f_i(\{a_i^{c, \pi}\}_1^P; \{a_i^{c, x}\}_{P+1}^N; \{\bar{a}_i^{hc}\}_{N+1}^\infty)\}_{i=1}^R, \quad (2)$$

а подставляя  $\{a_i^{c, x}\}_{P+1}^N$  и  $\{a_i^{c, \pi}\}_1^P$  в остальные уравнения (1), найдем  $\{\Phi_i^x\}_{R+1}^N$ . Для  $f < 100$  кгц возьмем в качестве  $\{\Phi_i\}_1^N$  параметры нормальных волн  $TH_j$  и  $TE_k$ :  $v_{j, k}$  и  $N_{j, k}$ , где  $v_j$  и  $v_k$  лежат на начальных участках ветвей (см. (1, 2))  $v_j(a, c)$  и  $v_k(a, c)$ , ограниченных сверху областью слияния с ветвями  $v_{j, k}(c, \infty)$ .

$$E_r(a, \theta) \cong \sqrt{\frac{W}{\sin \theta}} e^{i \frac{\pi}{4}} \left\{ \sum_{j=0}^n n_j^2 e^{i v_j \theta} + \sum_{k=1}^m n_k^2 e^{i v_k \theta} \right\} \text{ в } \frac{\mu_B}{M}, \quad (3)$$

где  $n_{j, k} = 0,1829 \cdot 10^{-20} v_{j, k}^{3/4} \lambda (\pi / N_{j, k})^{1/2}$ , где  $\lambda$  — длина волны в километрах,  $W$  — мощность излучения в киловольтах. (5) суть полиномы Дирихле (4); по данной функции  $E_r(a, \theta)$  можно вычислить  $v_{j, k}$  и  $n_{j, k}$ . Из решения прямой задачи (1, 2) с  $\|\varepsilon(r)\|$ , произвольной в пределах условий регулярности на несущественных интервалах  $(0, a - \delta_1)$  и  $(a + h_0 + \delta_2, \infty)$ , и из решения обратной задачи методами (5, 6), восстанавливающей  $\|\varepsilon(r)\|$  по заданным  $\{\Phi_i\}_1^N$ , дополненным произвольным образом до бесконечного спектра при условиях  $\text{Im } v_{j, k} \rightarrow \infty$  и  $\lim_{k, j \rightarrow \infty} \frac{j}{v_{j, k}} = \sigma$ , следует, что между  $\{\Phi_i\}_1^N$  и  $\|\varepsilon(r)\|$

в  $(a - \delta_1, a + h_0 + \delta_2)$  в пределах точности  $\varepsilon$ -сети существует взаимоднозначное соответствие. Для  $f < 100$  кгц в земных условиях ( $a = 6370$  км),  $h_0 = 0,01 - 0,02$  км,  $h_0 = 55$  км,  $\delta_2 = 25$  км (днем) и  $h_0 = 85$  км,  $\delta_2 = 15$  км (ночью). Из опыта известно  $\|\varepsilon_0\| = \varepsilon_0 + i \cdot 4\pi\sigma_0/\omega$  в слсе  $(a - \delta_1, a)$ . В слсе  $(a, c)$  положим  $\|\varepsilon_1\| = 1$ . В слсе  $(c, c + \delta_2)$   $\|\varepsilon_2\|$  зависит от  $H_0, v_{\text{eff}}$

и  $N_e$  (1). Из опыта  $H_0 = 0,5$  гаусса, а по данным давления и температуры согласно Николе (7)  $v_{eff} = 9,5 e^{-0,148(h-89)} \pm 5\%$ , где  $h = r - a$ . Сведения об  $N_e$  очень скудны, поэтому  $N_e(r)$  считаем неизвестной. В несущественных для данной проблемы слоях  $(0, a - \delta_1)$  положим

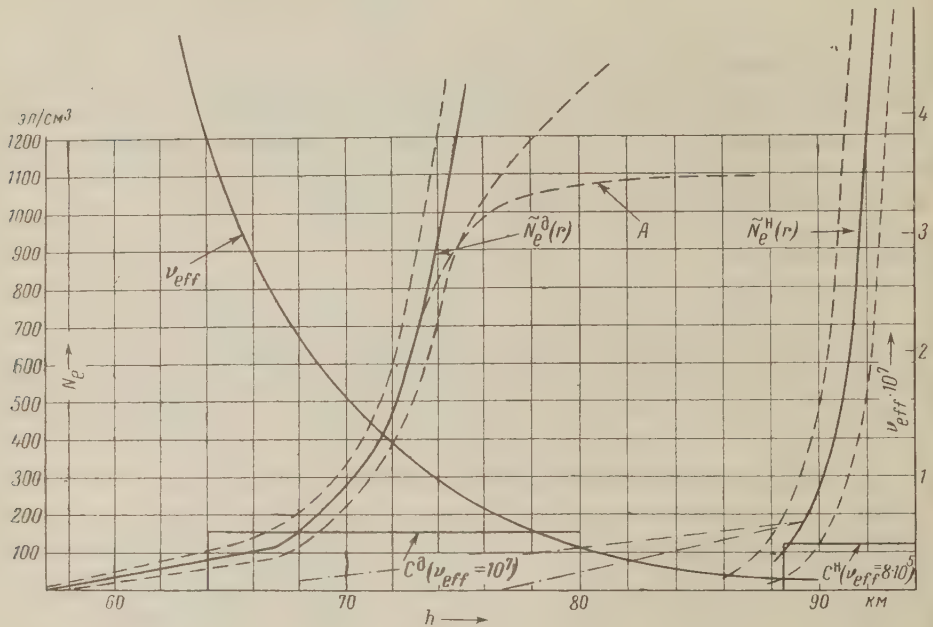


Рис. 1

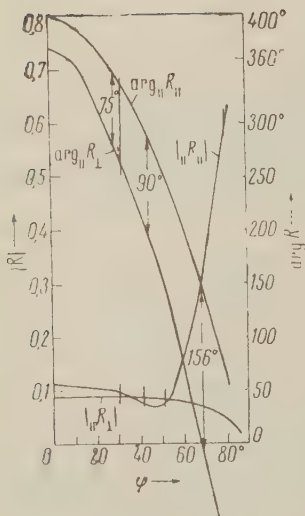


Рис. 2

$\|\varepsilon\| = \varepsilon_0 + i \cdot 4\pi\sigma/\omega$ , а в  $(c + \delta_2, \infty)$   $H_0 = 0,5$  гаусса,  $v_{eff}$  по Николе, а  $N_e = N_e(r = c + \delta_2)$ . Для определения  $N_e(r)$  в  $(c, c + \delta_2)$  по с. и. д. разделим его на слои  $(r_l, r_{l+1})$ ,  $l = 1, 2, \dots, R$ , и заменим в них  $N_e(r)$  отрезками прямых или экспонент с произвольными параметрами  $\{a_l^c, x_l\}_1^S$ . Аппроксимирующую функцию  $\tilde{N}_e[(a_l^c, x_l)_1^S]$  будем считать непрерывной и равной 0 при  $r = c$ , где  $c$  неизвестна. Тогда число  $S$  параметров  $a_l^c, x_l$  будет равно числу  $(r_l, r_{l+1})$ . Численными экспериментами установлено, что средняя длина интервала  $(r_l, r_{l+1})$  равна 1 — 2 км и  $R = 10 - 20$ . Из (8-10) нам удалось получить  $v_{l,k}$  и  $n_{l,k}$  только для первых типов нормальных волн, и система уравнений (2) была неполной ( $R + P < N$ ). Пользуясь эквивалентностью лучевого и спектрального представлений (13), т. е. систем  $\{v_{l,k}; n_{l,k}\}$  и  $\{\|R_{\parallel}(\varphi); \|R_{\perp}(\varphi)\}$  ( $0 \leq \varphi \leq 90$ ), где  $\|R_{\parallel}$  и  $\|R_{\perp}$  — коэффициенты отражения от ионосферы, а  $\varphi$  — угол падения при  $r = c$ , мы дополнили (2) уравнениями вида  $\|R_{\parallel} = f_{\parallel}(\varphi; N_e(r))$  и  $\|R_{\perp} =$

$f_{\perp}(\varphi; N_e(r))$ . Численные значения  $\|R_{\parallel}$  и  $\|R_{\perp}$  взяты из (11). Во все уравнения (2)  $\{a_l^c, x_l\}_1^R$  входят через импедансные функции ((2), (11)), вычисленные С. П. Ломневым на БЭСМ1 Вычислительного центра АН СССР. Построенные по найденным  $\{a_l^c, x_l\}_1^R$  функции  $\tilde{N}_e(r)$  даны на рис. 1 для летнего дня в средних широтах ( $N_e^H(r)$ ) и для ночи через 5 — 6 час. после захода солнца

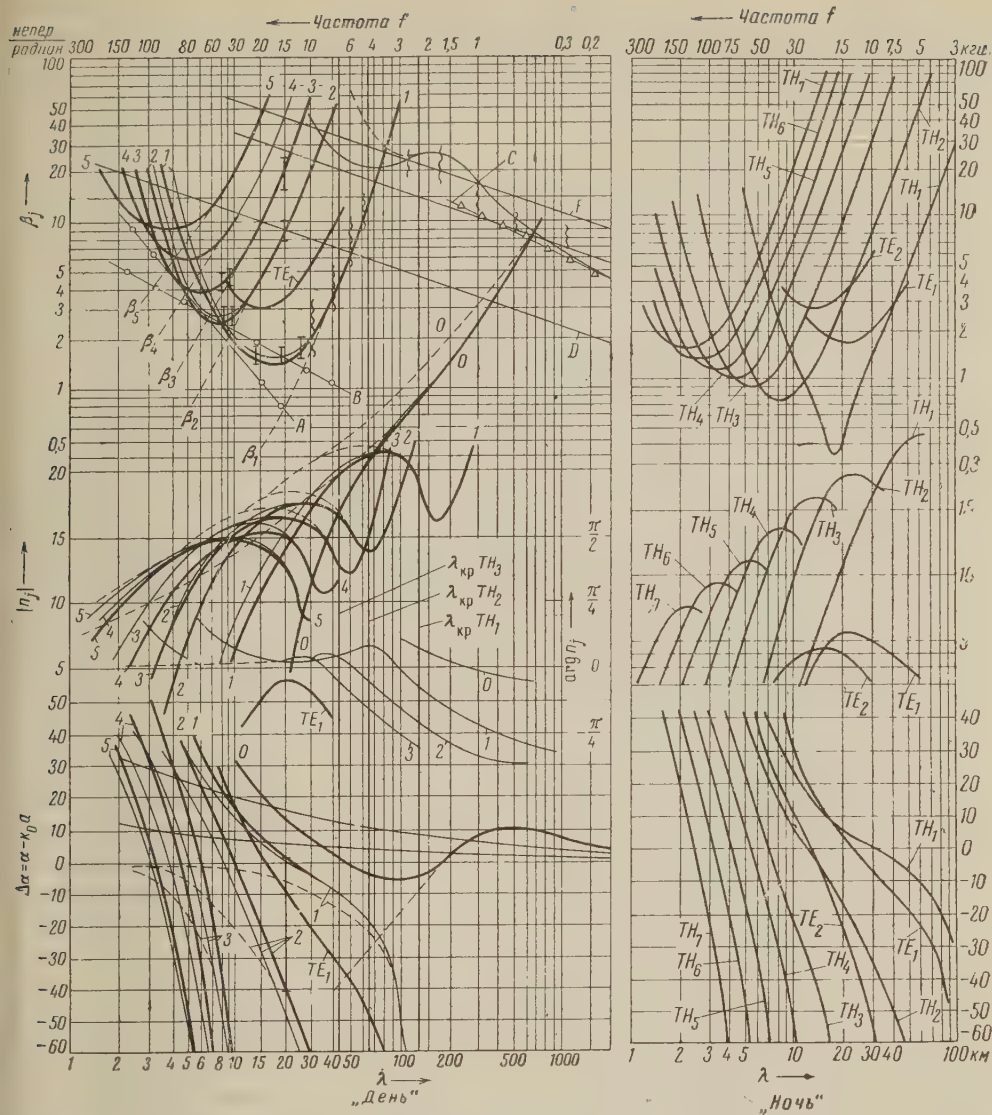


Рис. 3. Параметры нормальных волн квази  $TH_j$  ( $j=0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) для дня. Вертикальные прямые — данные для телеграфных станций, волнистые — для атмосферных разрядов.  $A$  и  $B$  — коэффициент затухания  $\beta$  в феноменологических формулах для расчета эффективного значения поля  $E = \frac{3 \cdot 10^6}{a\theta} \sqrt{\frac{W}{W_{\text{кв}}}} e^{-\beta\theta}$  (в  $\mu\text{В/м}$ ), где  $a=6370$  км,  $\theta$  — угловое рассеяние:  $A-\beta=31,8/\lambda^{1,2}$  (по Эспеншиду, Андерсону и Бейли);  $B-\beta=8,0/\lambda^{0,9}$  (по Остину);  $C-\beta_0 = \frac{a}{2h} \sqrt{\frac{\pi c}{\lambda \sigma}}$  (ТЕН);  $D-\beta_0^{\text{диф}} = 23,4/\lambda^{1/3}$ ;  $E-\beta_1^{\text{диф}} = 76/\lambda^{1/3}$ ;  $F-\beta_2^{\text{диф}} = 117/\lambda^{1/3}$ ;  $\beta_0^{\text{диф}}$  — коэффициенты затухания при отсутствии ионосферы

( $N_e^H(r)$ ). Они лежат в пределах «дорожек точности», вызванных конечностью сети и дисперсией данных.

В силу взаимно-однозначности сетей  $\{\Phi_i\}_1^N$  и  $\|\varepsilon\|$  точное решение единственно и лежит внутри дорожки. Хвост  $\tilde{N}_e^H(r)$  ( $57 < n < 67$  км) обеспечивает наблюдаемое затухание дальнего поля для  $10 < f < 30$  кгц. Он не зависит от угла солнца  $\chi$ , в то время как середина  $\tilde{N}_e^H$  перемещается как  $\log \sec \chi$ , растет с широтой  $\lambda$  и зимой, когда  $\lambda > 50^\circ$  и середина ( $\tilde{N}_e^H$  поднимается, образует «стол» при  $h = 70 - 75$  км. Это увеличивает затухание  $\beta_{TH_1}$  до 2,5 — 3. «Хвост» возникает утром при  $\chi = 98^\circ$ , продвигаясь вниз, как показано на рис. 1, вместе с первыми лучами солнца (не содержащими ультрафиолета, но способными разрушать  $O_2^-$ ). Та-



ким образом, он является самостоятельным стабильным образованием ионосферы, не связанным с солнечной ионизацией. На общем коллоквиуме Вычислительного центра АН СССР, где 17 III 1960 г. была доложена эта работа, мы предложили назвать его слоем  $C$ . Весьма вероятно, он создается космическими лучами, как предполагает Николе (20). Тогда за линией  $L_\alpha$  остается объяснение середины  $N_e^H$  (19), которую и следует называть слоем  $D$ . Его максимум (см. рис. 1) маскируется «хвостом» слоя  $E$ . Расчет для кривой  $A$  (рис. 1) показал большие противоречия опыту отражения в области верхнего изгиба  $A$  при  $f > 50$  кгц и  $\varphi < 50^\circ$ . На рис. 2 даны  $\|R_\parallel(\varphi)$  и  $\|R_\perp(\varphi)$ , рассчитанные для  $N_e^H(r)$  в середине дорожки при  $f = 16$  кгц. Кривые для  $f = 10; 25; 50$  и  $100$  кгц аналогичны, но с ростом  $f$  отражения падают при крутых углах  $\varphi$  до  $0,001$  при  $f = 100$  кгц. Данные рис. 3 рассчитаны для того же  $N_e^H(r)$ . Для всех  $TH_j$  (рис. 3) имеется переход от волноводного распространения к дифракционному с ростом  $f$ . Он вызывает смену ведущих волн в (3), объясняя провал в спектре атмосфериков при  $f = 2 \div 6$  кгц (18) и резкое изменение поля при  $f = 30 \div 35$  кгц. На рис. 3 также даны расчеты  $v_j$  и  $n_j$  для ступенчатой кривой  $N_e^H(r)$  ( $C$  на рис. 1). Расчеты сделаны для случаев: а) с учетом сферичности и б) для плоской земли и ионосферы. Первые сделаны в работе (17) и отмечены на рис. 3 тонкими линиями, вторые — пунктиром. Очевидно, что случай а) применим для  $f < f_{\max} = 30$  кгц и  $D > D_{\min} = 300$  км, а для случая б)  $f_{\max}$  падает до  $10$  кгц. Несмотря на это, в (15, 16) модель б) применена для объяснения данных о поле при  $500 \leq f \leq 30000$  гц и  $D_{\min} = 50$  км. Недопустимость этого следует из самих работ (15, 16). С ростом  $f$  от  $500$  до  $30000$  гц автор вынужден менять параметр  $a^c, x$ ;  $h = c - a$  от  $70$  до  $50$  км, а  $N_e^0/v_{eff}^0$  от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$ . Это значит, что система (2) несовместна, а идеализация б) недопустима. Для объяснения перехода линейной фазовой скорости  $\bar{v}_j$  через  $c$  в случае б) приходится сделать предположение, что  $N_e < 0$ !

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
15 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- (1) П. Е. Краснушкин, ДАН, 138, № 4 (1961). (2) П. Е. Краснушкин, ДАН, 138, № 5 (1961). (3) К. Шеннон, Сборн. Теория передачи электрических сигналов при наличии помех, ИЛ, 1953, стр. 7. (4) А. Ф. Леонтьев, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 39 (1951). (5) В. А. Марченко, Матем. сборн., 52, в. 2, 739 (1960). (6) В. А. Марченко, Ф. С. Рофе-Бекетов, ДАН, 120, № 5, 963 (1958). (7) М. Николе, Проблемы современной физики, Распространение радиоволн и ионосфера, в. 4, 1954, стр. 146; M. Nicolet, Phys. of fluids, 2, 95 (1959). (8) K. G. Budden, Phil. Mag., 44, 504 (1953). (9) H. J. Round, T. L. Eckersley et al., J. Inst. Electr. Eng., 63, № 346 (1925). (10) Espenschied, C. Anderson, Bayley, Bell Syst. Techn. J., July (1925). (11) R. N. Bracewell, K. G. Budden et al., Proc. Inst. Electr. Eng., 98, p. III, 221 (1951). (12) Н. Времер, Terrestrial Radiowaves, 1949. (13) R. J. Neritney, J. Atm. Terr. Phys., 3, 92 (1953). (14) K. G. Budden, Proc. Roy. Soc., а) 227, 516 (1955); б) 248, 45 (1955). (15) Я. Л. Альперт, О распространении электромагнитных волн низкой частоты над земной поверхностью, Изд. АН СССР, 1955. (16) Я. Л. Альперт, Усп. физ. наук, 60, в. 3, 369 (1956). (17) П. Е. Краснушкин, Н. А. Яблочкин, Теория распространения сверхдлинных волн, Тр. Гос. союзн. н.-и. инст., № 4 (12) (1955). (18) П. Е. Краснушкин, Атмосферика, ст. в Физ. энциклопедич. словаре, 1, М., 1960. (19) R. E. Houston, J. Atm. Terr. Phys., 12, 225 (1958). (20) M. Nicolet, A. C. Aikin, J. Geophys. Res., 65, 1469 (1960).

С. П. БАКАНОВ и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

## К ВОПРОСУ О СОСТОЯНИИ ГАЗА, ДВИЖУЩЕГОСЯ ВБЛИЗИ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Состояние газа вблизи твердой поверхности обтекания существенно отличается от объемного. Хотя эффект границы порядка  $\lambda/a$ , где  $\lambda$  — длина пробега газовых молекул,  $a$  — характерный размер задачи, тем не менее при любых давлениях существует граничный слой с толщиной порядка  $\lambda$  (так называемый «кнудсеновский» слой), в котором он играет заметную роль.

Максвелл <sup>(1)</sup> впервые провел, как он сам называет, пробный анализ этой проблемы. В дальнейшем эта задача находилась в поле зрения многочисленных исследователей. По существу первой попыткой строго найти функцию распределения газовых молекул в пограничном слое, без чего нельзя найти точное значение коэффициента скольжения, необходимого для расчета сопротивления движению шара и других задач, явились работы Гросса и др. <sup>(2,3)</sup>, рассмотревших куэттовское течение газа между двумя параллельными пластинами. Однако результаты этой работы содержат ошибки, имеющие принципиальное значение и получившиеся в результате неправильных численных расчетов. Кроме того, решение задачи, предложенное в <sup>(2,3)</sup>, не удовлетворяет важнейшему физическому требованию: при достаточно большом расстоянии между пластинами и на достаточном удалении от каждой из них (в промежутке между пластинами) коэффициенты в распределениях скоростей молекул, летящих в противоположные стороны вдоль нормали к пластинам, должны быть одинаковы. В работах же <sup>(2,3)</sup> функции распределения для падающего и восходящего потоков существенно различны даже посередине между пластинами при любом расстоянии между последними.

Ниже мы рассмотрим плоское течение газа, ограниченного одной стенкой, используя метод, развитый в <sup>(2,3)</sup>.

Функция распределения газовых молекул удовлетворяет уравнению Больцмана. Будем искать ее в виде

$$f = f_0 [1 + \Phi(c, x)], \quad (1)$$

где  $c = (m/2kT)^{1/2} \mathbf{v}$ ;  $\mathbf{v}$  — скорость молекулы,  $m$  — ее масса,  $T$  — абсолютная температура;  $k$  — постоянная Больцмана;  $x$  — расстояние, отсчитываемое от стенки по нормали к ней;  $f_0 = n (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-c^2)$ . Поправка  $\Phi$  к функции распределения в стационарном состоянии найдется из решения уравнения

$$c_x \partial \Phi / \partial x = J(\Phi), \quad (2)$$

где  $J(\Phi)$  — интеграл столкновений.

В качестве газокINETического граничного условия на твердой стенке примем для простоты закон диффузного отражения. В объеме газ описывается распределением Чепмена — Энскога <sup>(4)</sup>, которое можно записать в виде

$f = f_0 \left( 1 + \frac{m}{kT} v_z q_z - b_1 \frac{m}{2kT} \frac{v_z v_x}{n} \frac{\partial q_z}{\partial x} \right)$ , где  $q_z$  — скорость центра тяжести газа;  $n$  — число молекул газа в единице объема;  $b_1$  — константа, зависящая от

закона взаимодействия газовых молекул. Для твердых шариков  $b_1 = = 5/4 \sqrt{\pi n \lambda} (m/2kT)^{1/2}$ .

Целесообразно ввести две функции распределения  $f^+(\mathbf{v}, x)$  для молекул с  $v_x > 0$  и  $f^-(\mathbf{v}, x)$  для молекул с  $v_x < 0$ , так что вся совокупность молекул описывается функцией распределения  $f(\mathbf{v}, x) = f^+(\mathbf{v}, x) + f^-(\mathbf{v}, x)$ ;  $f^+(\mathbf{v}, x) = 0$  при  $v_x < 0$ ;  $f^-(\mathbf{v}, x) = 0$  при  $v_x > 0$ .

«Граничные» условия для  $f^+$  и  $f^-$  имеют, таким образом, вид  $f^+(\mathbf{v}, 0) = f_0$ ,  $f^-(\mathbf{v}, d) = f_0 \left( 1 + \frac{m}{kT} v_z q_z(d) - b_1 \frac{m}{2kT} \frac{v_x v_z}{n} \frac{\partial q_z}{\partial x} \right)$ , где  $d \gg \lambda$ .

Введя обозначения  $u_z(x) = (m/2kT)^{1/2} q_z(x)$ ,  $l = 5/4 \sqrt{\pi \lambda}$  и переходя к безразмерным скоростям, получим

$$\Phi^-(\mathbf{c}, d) = 2c_z u_z(d) - lc_x c_z \frac{\partial u_z}{\partial x}(d), \quad \Phi^+(\mathbf{c}, 0) = 0. \quad (3)$$

Будем искать решение уравнения (2) с граничными условиями (3) в виде

$$\Phi^\pm(\mathbf{c}, x) = a_0^\pm(x) c_z + a_1^\pm(x) c_x c_z. \quad (4)$$

Условия (3) будут удовлетворены, если

$$a_0^+(0) = 0, \quad a_1^+(0) = 0, \quad a_0^-(d) = 2u_z(d), \quad a_1^-(d) = -l \frac{\partial u_z}{\partial x}(d). \quad (5)$$

Удобно ввести вспомогательную функцию  $\text{sign } c_x = +1$  при  $c_x > 0$ ;  $\text{sign } c_x = -1$  при  $c_x < 0$ . С ее помощью  $\Phi$  выражается через  $\Phi^+$  и  $\Phi^-$  следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi^+ \frac{1 + \text{sign } c_x}{2} + \Phi^- \frac{1 - \text{sign } c_x}{2} = \\ &= \left( \frac{a_0^+ + a_0^-}{2} + \frac{a_1^+ + a_1^-}{2} c_x \right) c_z + \left( \frac{a_0^+ - a_0^-}{2} + \frac{a_1^+ - a_1^-}{2} c_x \right) c_z \text{sign } c_x. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку  $J(\Phi)$  — линейный оператор, то

$$\begin{aligned} J(\Phi) &= \frac{a_0^+ + a_0^-}{2} J(c_z) + \frac{a_1^+ + a_1^-}{2} J(c_x c_z) + \\ &+ \frac{a_0^+ - a_0^-}{2} J(c_z \text{sign } c_x) + \frac{a_1^+ - a_1^-}{2} J(c_x c_z \text{sign } c_x). \end{aligned} \quad (7)$$

Согласно закону сохранения импульса при столкновениях  $J(c_z) \equiv 0$ . Наконец, умножая последовательно равенства (2) с учетом (6) на  $c_z (1 \pm \text{sign } c_x) e^{-c^2 \vec{dc}}$  и  $c_x c_z (1 \pm \text{sign } c_x) e^{-c^2 \vec{dc}}$  и интегрируя по  $\mathbf{c}$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ , получим систему уравнений для определения  $a_0^\pm(x)$  и  $a_1^\pm(x)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left( \pm a_0^\pm + a_1^\pm \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) &= \pm \frac{a_1^+ + a_1^-}{\pi} I_2 \pm \frac{a_0^+ - a_0^-}{\pi} I_1, \\ \frac{d}{dx} \left( a_0^\pm \frac{\sqrt{\pi}}{2} \pm a_1^\pm \right) &= \frac{a_0^+ - a_0^-}{\pi} I_2 + \frac{a_1^+ + a_1^-}{\pi} I_3 \pm \frac{a_1^+ - a_1^-}{\pi} I_4, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} c_z \text{sign } c_x J(c_z \text{sign } c_x) e^{-c^2 \vec{dc}}, \quad I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} c_z \text{sign } c_x J(c_x c_z) e^{-c^2 \vec{dc}}, \quad (9)$$

$$I_3 = \int_{-\infty}^{\infty} c_x c_z J(c_x c_z) e^{-c^2 \vec{dc}}, \quad I_4 = \int_{-\infty}^{\infty} c_x c_z \text{sign } c_x J(c_x c_z \text{sign } c_x) e^{-c^2 \vec{dc}}.$$

Остальные выражения подобного типа обращаются в нуль. Задав закон взаимодействия молекул, можно вычислить значения интегралов (9).

Учтем, что на большом расстоянии от стенки  $a_0^+ \equiv a_0^-$ ,  $a_1^+ \equiv a_1^-$ . Если задать в объеме газа постоянный градиент скорости, то  $a_1 = \text{const}$  и уравнения (8) принимают вид:

$$\frac{\pi}{2} \frac{\partial a_0}{\partial x} = a_1 I_2, \quad \frac{\pi}{2} \frac{\partial a_0}{\partial x} = \frac{2}{V\pi} a_1 I_3. \quad (10)$$

Отсюда немедленно следует

$$I_3 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} I_2. \quad (11)$$

Далее, согласно (5) можно записать (10) в виде

$$\frac{\pi}{2} \frac{\partial}{\partial x} 2u(x) = -l \frac{\partial u}{\partial x} I_2, \quad (12)$$

т. е.  $I_2 = -\pi/l$ . Таким образом, для твердых шариков

$$I_2 = -\frac{4}{5\sqrt{\pi}} \frac{\pi}{\lambda} \approx -0,452 \frac{\pi}{\lambda}, \quad I_3 = -0,4 \frac{\pi}{\lambda}^*. \quad (13)$$

Введем обозначения:  $A_1 = \frac{I_1 - 1/2 \sqrt{\pi} I_2}{\pi(1 - 1/4\pi)}$ ,  $B_1 = \frac{I_2 - 1/2 \sqrt{\pi} I_1}{\pi(1 - 1/4\pi)}$ ,  $A_2 = \frac{I_2 - 1/2 \sqrt{\pi} I_3}{\pi(1 - 1/4\pi)}$ ,  $B_2 = \frac{I_3 - 1/2 \sqrt{\pi} I_2}{\pi(1 - 1/4\pi)}$ ,  $A_3 = \frac{1/2 \sqrt{\pi} I_4}{\pi(1 - 1/4\pi)}$ ,  $B_3 = \frac{I_4}{\pi(1 - 1/4\pi)}$ . Согласно (11) и (12)  $A_2 = -1/l$ ,  $B_2 \equiv 0$ . Уравнения (8) принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} a_0^\pm &= (a_0^+ - a_0^-) A_1 + (a_1^+ + a_1^-) A_2 \mp (a_1^+ - a_1^-) A_3, \\ \frac{d}{dx} a_1^\pm &= \pm (a_0^+ - a_0^-) B_1 + (a_1^+ - a_1^-) B_3. \end{aligned} \quad (14)$$

Как обычно, решение этой системы линейных дифференциальных уравнений первого порядка ищем в виде:  $a_i^\pm = \sum_j b_{ij}^\pm e^{\alpha_j x}$ . Секулярное уравнение ведет к следующим собственным значениям:

$$\alpha_{1,2}^2 = 0, \quad \alpha_{3,4}^2 = -4B_1A_3. \quad (15)$$

Таким образом, решение системы (14) имеет вид:

$$a_i^\pm = c_i^\pm + d_i^\pm x + b_i^\pm e^{\alpha x} + g_i^\pm e^{-\alpha x},$$

причем  $i$  принимает значения 0, 1;  $\alpha^2 = -4B_1A_3$ . Подстановка в (14) частных решений, отвечающих каждому из значений  $\alpha$  (15), дает:  $c_i^+ = c_i^-$ ,  $d_0^+ = d_0^- = 2A_2c_1^+$ ,  $d_1^+ = d_1^- = 0$ ,  $b_0^+ = \frac{A}{B} b_0^-$ ,  $b_1^+ = \frac{D}{B} b_0^-$ ,  $b_1^- = -\frac{C}{B} b_0^-$ ,  $g_0^+ = \frac{B}{A} g_0^-$ ,  $g_1^+ = \frac{C}{A} g_0^-$ ,  $g_1^- = -\frac{D}{A} g_0^-$ , где обозначено  $A = \alpha \sqrt{\pi} - 4B_1$ ,  $B = -\alpha \sqrt{\pi} - 4B_1$ ,  $C = 2(\alpha + B_1 \sqrt{\pi})$ ,  $D = 2(-\alpha + B_1 \sqrt{\pi})$ .

Четыре постоянные  $c_i^+$ ,  $b_0^+$  и  $g_0^-$  найдем, воспользовавшись условиями (5).

Пренебрегая слагаемыми с  $e^{-\alpha d}$  получим:  $c_0^+ + \frac{B}{A} g_0^- = 0$ ,  $c_0^+ - 2c_1^+ \frac{d}{l} = 2u_z(d)$ ,  $c_1^+ + \frac{C}{A} g_0^- = 0$ ,  $c_1^+ = -l \frac{\partial u_z}{\partial x}(d)$ . Отсюда

$$\begin{aligned} c_0^+ &= -\frac{B}{C} l \frac{\partial u}{\partial x}(d), \quad c_1^+ = -l \frac{\partial u}{\partial x}(d), \quad g_0^- = \frac{A}{C} l \frac{\partial u}{\partial x}(d), \\ \left(2 \frac{d}{l} - \frac{B}{C}\right) l \frac{\partial u}{\partial x}(d) &= 2u(d). \end{aligned} \quad (16)$$

\* В работе (3) приводятся значения  $I_2 = -0,4343 \pi / \lambda$ ,  $I_3 = -0,4001 \pi / \lambda$ , т. е. не выполняется условие (11).



Таким образом, окончательно имеем:

$$\begin{aligned} a_0^+ &= l \frac{\partial u}{\partial x}(d) \left( 2 \frac{x}{l} + \frac{B}{C} e^{-\alpha x} - \frac{B}{C} \right), \\ a_0^- &= l \frac{\partial u}{\partial x}(d) \left( 2 \frac{x}{l} + \frac{A}{C} e^{-\alpha x} - \frac{B}{C} \right), \\ a_1^+ &= l \frac{\partial u}{\partial x}(d) (e^{-\alpha x} - 1), \quad a_1^- = l \frac{\partial u}{\partial x}(d) \left( -\frac{D}{C} e^{-\alpha x} - 1 \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Найдем профиль скорости упорядоченного движения газа вблизи стенки:

$$q(x) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_z f d\vec{v} = \frac{1}{8} \bar{v} [V\pi(a_0^+ + a_0^-) + (a_1^+ - a_1^-)], \quad (18)$$

где  $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ . Подставляя сюда значения  $a_i^{\pm}$  (17), получим

$$\begin{aligned} q(x) &= \frac{1}{8} \bar{v} l \frac{\partial u}{\partial x} \left[ V\pi \left( 4 \frac{x}{l} - 2 \frac{B}{C} + \frac{A+B}{C} e^{-\alpha x} \right) + \left( 1 + \frac{D}{C} \right) e^{-\alpha x} \right] = \\ &= \frac{2\eta}{\pi \bar{v}} \frac{\partial q}{\partial x}(d) \left[ V\pi \left( 4 \frac{x}{l} - 2 \frac{B}{C} \right) + \left( \frac{A+B}{C} V\pi + 1 + \frac{D}{C} \right) e^{-\alpha x} \right]. \end{aligned}$$

Мы воспользовались здесь известным соотношением (см., например, <sup>(4)</sup>) между коэффициентом вязкости  $\eta$  газа и  $\lambda$ . При  $x \rightarrow d$   $q(d) = \frac{4}{V\pi} \frac{\eta}{\rho \bar{v}} \left( 2 \frac{d}{l} - \frac{B}{C} \right) \frac{\partial q}{\partial x}(d)$ , что в точности совпадает с (16).

Величина  $-\frac{4}{V\pi} \frac{B}{C} \frac{\eta}{\rho \bar{v}} \frac{\partial q}{\partial x}(d)$  представляет собой феноменологическую скорость скольжения  $q_c$ . Подставляя сюда значение  $B/C$ , найдем

$$q_c = 2 \frac{\eta}{\rho \bar{v}} \frac{\alpha}{V\pi} \frac{V\pi + 4B_1}{\alpha V\pi + \pi B_1} \frac{\partial q}{\partial x}(d).$$

Заметим, что Максвелл получил для  $q_c$  значение (диффузное отражение)

$$q_c^M = 2 \frac{\eta}{\rho \bar{v}} \frac{\partial q}{\partial x}(d).$$

Максвелл в своих расчетах исходил из предположения, что молекулы с  $c_x < 0$  на любом расстоянии от стенки несут в направлении стенки параллельную ей составляющую импульса  $p_{xz}^- = -\frac{1}{2}\eta \frac{\partial q}{\partial x}$ .

Вычислим эту величину с помощью полученной нами функции распределения  $p_{xz} = \int_{-\infty}^{\infty} m(v_z - q) v_x f d\vec{v}$ . Расчет дает для  $p_{xz}^+$  и  $p_{xz}^-$  значения

$$\begin{aligned} p_{xz}^+(x) &= -\frac{1}{2} \eta \frac{\partial q}{\partial x} \left[ 1 - \frac{B_1(\pi - 2)}{\alpha V\pi + \pi B_1} e^{-\alpha x} \right], \\ p_{xz}^-(x) &= -\frac{1}{2} \eta \frac{\partial q}{\partial x} \left[ 1 + \frac{B_1(\pi - 2)}{\alpha V\pi + \pi B_1} e^{-\alpha x} \right]. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что предположение Максвелла (которому, кстати говоря, следовали почти все исследователи этой проблемы) верно только на бесконечном расстоянии от стенки. Найдем численные значения коэффициентов в полученных нами выражениях. Учитывая (13), а также приведенные в <sup>(3)</sup> значения  $I_1 = -1,0059 \pi / \lambda$ ,  $I_4 = -1,6982 \pi / \lambda$ , получим  $\alpha \cong 7,56 \frac{1}{\lambda}$ ,

$$\frac{\alpha V\pi + 4B_1}{\alpha V\pi + \pi B_1} = 1,09, \quad \frac{B_1(\pi - 2)}{\alpha V\pi + \pi B_1} = 0,117.$$

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
25 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 170, part 1, 231 (1879).  
<sup>2</sup> E. P. Gross, E. A. Jackson, S. Ziering, Ann. of Phys. (USA), 1, 141 (1957).  
<sup>3</sup> E. P. Gross, S. Ziering, Phys. of Fluids, 1, 215 (1958). <sup>4</sup> С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960.

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и А. А. КАПЛЯНСКИЙ

# КОЭФФИЦИЕНТ КВАДРУПОЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ОПТИЧЕСКОЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Cu}_2\text{O}$

В наших работах <sup>(1,2)</sup> было обнаружено явление оптической анизотропии кубических кристаллов, вызванное эффектом пространственной дисперсии. Это явление наблюдалось в спектре экситонного поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  при изучении его наиболее длинноволновой линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$  ( $T = 77^\circ \text{ K}$ ), связываемой обычно с возбуждением основного состояния экситонов (член  $n = 1$  желтой водородоподобной серии <sup>(3)</sup>). Нами было установлено, что поглощение в этой линии зависит от направления распространения света в кубической решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$  и анизотропно по интенсивности и состоянию поляризации. Анизотропия поглощения линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$  была интерпретирована нами как следствие квадрупольного характера оптического перехода при возбуждении основного состояния экситонов. Изучение пространственного распределения поглощения показало, что это распределение соответствует поглощению света тремя некогерентными «плоскими» квадрупольными, ориентированными нормально к трем кубическим осям кристалла <sup>(1,2)</sup>. В работе <sup>(4)</sup> было показано, что такой вид квадрупольного поглощения, наблюдаемый в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , отвечает теоретически возможному в кристаллах группы  $O_h$  квадрупольному переходу из основного состояния кристалла ( $\Gamma_1$ ) на трехкратно вырожденный экситонный уровень, волновые функции которого образуют базис неприводимого представления  $\Gamma'_{25}$ . Теоретически интенсивность квадрупольного поглощения при переходе  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_{25}$  как функция направления распространения света в решетке кристалла (в сферической системе координат, связанной с тройкой кубических осей кристалла, согласно рис. 2 работы <sup>(2)</sup>) дается выражениями

$$\begin{aligned} K_{\parallel}(\theta, \varphi) &= K_0 (1 - \sin^2 2\varphi \sin^2 \theta), \\ K_{\perp}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} K_0 (\sin^2 2\varphi \sin^2 2\theta + 4 \cos^2 2\theta), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$  — коэффициенты поглощения света в состояниях поляризации с колебаниями электрического вектора соответственно в меридиональной плоскости и перпендикулярно к ней, а  $K_0$  — постоянный коэффициент.

Приведенные в <sup>(2)</sup> результаты качественного исследования поляризованного поглощения в линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$  при наиболее характерных направлениях  $L$  прохождения света в решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$  (вдоль осей симметрии разного порядка  $L \parallel C_1$ ,  $L \parallel C_3$  и  $L \parallel C_2$  и при изменении направления  $L$  в кристаллографических плоскостях куба и ромбодекаэдра), вообще говоря, убедительно показывают, что наблюдаемое пространственное распределение поглощения может быть описано формулами (1). Принадлежность линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$  квадрупольному переходу  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_{25}$  подтверждается и последующими опытами по исследованию расщепления линии под действием деформации кристаллов <sup>(5)</sup> и магнитного поля <sup>(6)</sup>. Однако, ввиду принципиального значения, которое имеет экспериментально установленная пока только в одном случае  $\text{Cu}_2\text{O}$  оптическая анизотропия кубических кристаллов,

(ольшой интерес представляет количественное исследование пространственного распределения коэффициента поглощения линии  $\lambda$  6125 Å. Такое исследование важно как для сопоставления с теоретическими формулами (1), так и для получения значения коэффициента поглощения на монокристаллах, ибо существующие измерения величины поглощения анизотропной линии  $\lambda$  6125 Å относятся к поликристаллам (7)\*. Измерение величины коэффициента поглощения в линии интересно для определения силы осциллятора квадрупольного перехода и времени жизни возбужденного состояния.

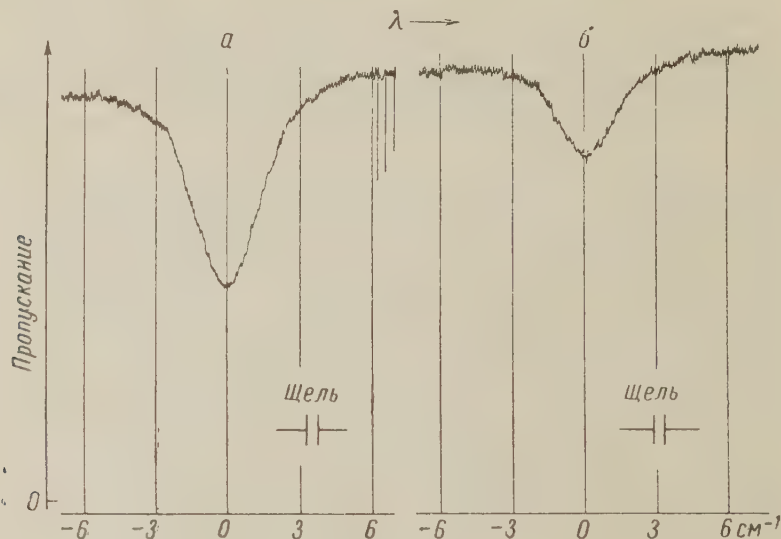


Рис. 1. Экситонная линия поглощения  $\lambda$  6125 Å при распространении света в кристаллической решетке  $\text{Si}_2\text{O}$  вдоль  $C_4$  (а) и  $C_3$  (б). Толщина монокристаллов  $d = 1,27$  мм (а) и  $d = 1,35$  мм (б)

В настоящей заметке приводятся результаты количественного исследования коэффициентов поглощения света линии  $\lambda$  6125 Å при прохождении света вдоль осей симметрии 4-го и 3-го порядков ( $L \parallel C_4$ ,  $L \parallel C_3$ ), когда поглощение в линии не поляризовано. Определение этих «изотропных» ( $K_{\parallel} = K_{\perp}$ ) коэффициентов  $K(C_4)$  и  $K(C_3)$  важно для сравнения с теорией, ибо, согласно формулам (1), отношение коэффициентов при  $L \parallel C_4$  ( $\theta = 0$ ) и  $L \parallel C_3$  ( $\varphi = \pi/4$ ,  $\theta = \arccos 1/\sqrt{3}$ ) должно равняться  $K(C_4)/K(C_3) = 3$ . Отсутствие поляризации поглощения при  $L \parallel C_4$  и  $L \parallel C_3$  также упрощает эксперимент и снижает ошибки измерений коэффициентов поглощения.

Измерения проводились на вырезанных из одного монокристаллического блока  $\text{Si}_2\text{O}$  пластинках, ориентированных таким образом, что их полированные плоскости совпадали с кристаллографическими плоскостями куба и октаэдра. Для случая  $L \parallel C_4$  использовались две пластинки толщиной  $d = 0,69$  мм и  $d = 1,27$  мм; для  $L \parallel C_3$  толщиной  $d = 1,05$  мм и  $d = 1,35$  мм\*\*. Неполяризованный свет от стабилизированной лампы накаливания падал на находящиеся при  $T = 77^\circ \text{K}$  пластинки нормально к их поверхности и, следовательно, распространялся в кристаллах вдоль осей  $C_4$  или  $C_3$ .

\* В заметке (8) приведен контур линии  $\lambda$  6125 Å, измеренный в поляризованном свете на монокристалле  $\text{Si}_2\text{O}$  для одного направления распространения света, которое точно не указано. Отметим, что проведенные в (8) измерения почти полностью поляризованного линейно поглощения  $\lambda$  6125 Å при многих различных положениях плоскости поляризации падающего света представляются ненужными, могущими дать, не внося ничего нового, только тривиальный результат.

\*\* Авторы выражают благодарность В. Т. Агеяну за помощь в приготовлении образцов закиси меди.



Измерения спектров пропускания образцов проводились с помощью спектрометра ДФС-12, использовавшегося как одинарный монохроматор (дисперсия на выходе  $\sim 9,5 \text{ \AA/мм}$ , ширина щелей  $0,01\text{--}0,02 \text{ мм}$ ). На ленте электронного потенциометра спектрометра автоматически записывалась спектральная кривая пропускания  $\text{Si}_2\text{O}$  в области линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$ . На рис. 1 приведены оригинальные кривые записи спектрального поглощения в линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$  у двух монокристаллов различной ориентации ( $L \parallel C_4$  и  $L \parallel C_3$ ), имеющих приблизительно одинаковую толщину. Из кривых можно было вычислить значения (в обратных сантиметрах) коэффициента поглощения  $K$  в линии (по отношению к окружающему линии фону сплошного поглощения)\*. Помимо коэффициента поглощения в максимуме линии  $K_{\text{max}}$ , измерялся также интегральный коэффициент поглощения  $S = \int K(\nu) d\nu$ , суммируемый по всему контуру линии. Результаты определения этих величин для случаев прохождения света вдоль осей кристалла  $C_4$  и  $C_3$  приведены в табл. 1. В таблице приведена также полуширина линии  $\delta\nu$ , введенная как  $\delta\nu = S/K_{\text{max}}$ .

Т а б л и ц а 1

	$K_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$S, \frac{\text{см}^{-1}}{\text{см}^{-1}}$	$\delta\nu, \text{см}^{-1}$
$L \parallel C_4$	$5,0 \pm 0,2$	$17,6 \pm 1,0$	3,5
$L \parallel C_3$	$1,7 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,4$	3,3

Из найденных значений коэффициентов поглощения при  $L \parallel C_4$  и  $L \parallel C_3$  было вычислено их отношение. Отношение коэффициентов поглощения в максимуме линий дает  $K_{\text{max}}(C_4)/K_{\text{max}}(C_3) = 2,9 \pm 0,3$ . Отношение интегральных коэффициентов поглощения  $S(C_4)/S(C_3) = 3,1 \pm 0,4$ . Эти экспериментальные значения близки к теоретическому значению отношения, равному 3, имеющему место в случае квадрупольного перехода  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_{25}$ . Таким образом, результаты количественного исследования поглощения линии  $\lambda 6125 \text{ \AA}$  убедительно подтверждают вывод о связи линии  $n = 1$  с переходом квадрупольного типа  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_{25}$ , для которого пространственное распределение поглощения дается формулами (1).

С помощью формул (1) можно вычислить тот «средний» коэффициент поглощения  $\bar{K}$ , который должен наблюдаться, например, в спектрах поликристаллических образцов  $\text{Si}_2\text{O}$  при полном усреднении анизотропного поглощения за счет разной ориентации отдельных монокристалликов относительно

луча света. Очевидно,  $K = \frac{1}{8\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [K_{\parallel}(\theta, \varphi) + K_{\perp}(\theta, \varphi)] \sin \theta d\theta d\varphi$ .

Подстановка выражений для  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$  из (1) и интегрирование по сфере дает  $\bar{K} = 3/5 K_0 = 3/5 K(C_4)$ . Аналогично средний интегральный коэффициент поглощения  $\bar{S} = 3/5 S(C_4)$ . Подставляя сюда найденные экспериментально значения  $K(C_4)$  и  $S(C_4)$ , получим, что  $\bar{K} = 3,0 \text{ см}^{-1}$  и  $\bar{S} = 10,6 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . С этими величинами удовлетворительно согласуются значения, измеренные в (7) на поликристаллических образцах  $\text{Si}_2\text{O}$ :  $K = 2,53 \text{ см}^{-1}$  ( $T = 96^\circ \text{ К}$ ) и  $S = 8,3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $T = 77^\circ \text{ К}$ ).

Пользуясь найденным нами значением среднего интегрального коэффициента поглощения  $\int \bar{K} d\nu = 10,6 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , можно по формуле (4)  $\int K d\nu \simeq 10^{-13} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \cdot Nf$  определить силу осциллятора оптического перехода. Рассчитанная на одну ячейку кристаллической решетки  $\text{Si}_2\text{O}$  при  $1/N = (4,25 \text{ \AA})^3$  сила осциллятора равна  $f = 3 \cdot 10^{-10}$ . Как видно, по порядку

\* Вычисление  $K$  производилось по формуле  $K = \frac{1}{d} \ln \frac{I_\Phi}{I}$ , где  $I_\Phi$  — измеряемая от нулевого пропускания интенсивность фона на кривых пропускания, а  $I$  — интенсивность в линии. Такое определение позволяло не учитывать отражения света на поверхности кристаллов, которое слабо в районе линии и не селективно.



величины она близка к обычным значениям для квадрупольных переходов. Зная  $f$ , можно вычислить время жизни  $\tau$  соответствующего возбужденного состояния по отношению к спонтанному высвечиванию  $\left(\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{mc^3} f\right)$ . Оно равно  $\tau \approx 20$  сек. Таким образом, «оптическое» время жизни основного состояния экситона в решетке  $\text{Si}_2\text{O}$  оказывается чрезвычайно большим. Это объясняет наблюдаемое отсутствие экситонной люминесценции в  $\text{Si}_2\text{O}$ : экситоны аннигилируют за счет более вероятных безызлучательных механизмов, которые и определяют, по-видимому, реальное время существования экситонного возбуждения в решетке  $\text{Si}_2\text{O}$ . Учитывая недостаточность теоретического исследования вопроса, полученные значения  $f$  и  $\tau$  следует рассматривать, по-видимому, как оценки порядков этих величин.

Физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
17 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Физ. тверд. тела, **2**, 379 (1960).
- <sup>2</sup> Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, ДАН, **132**, 98 (1960). <sup>3</sup> Е. Ф. Гросс, Усп. физ. наук., **63**, 575 (1957); E. F. Gross., Nuovo Cim., Suppl., **4**, 672 (1957). <sup>4</sup> В. И. Черепанов, В. С. Галишев, Физ. тверд. тела, **3**, в. 4 (1961). <sup>5</sup> Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Физ. тверд. тела, **2**, 1676, 2968 (1960). <sup>6</sup> Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, А. Г. Жилич, А. В. Варфоломеев, Физ. тверд. тела, **3**, в. 5 (1961).
- <sup>7</sup> И. С. Горбань, В. Б. Тимофеев, Оптика и спектроскопия, **9**, № 4, 482 (1960).
- <sup>8</sup> М. С. Горбань, В. Б. Тимофеев, Физ. тверд. тела, **2**, 2077 (1960).
- <sup>9</sup> D. L. Dexter, Phys. Rev., **101**, 48 (1956).

О. И. ЗАВЬЯЛОВ и В. П. ПАВЛОВ

# МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ РЕАКЦИИ $\pi + N \rightarrow \pi + \pi + N$ ПРИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 28 II 1961)

Интегральные представления Мандельштама совместно с условием унитарности приводят к замкнутой системе уравнений относительно амплитуд рассеяния и дают, по-видимому, объективную информацию о соответствующих матричных элементах. Естественно поэтому привлечь определенные представления о локализации и характере особенностей  $S$ -матрицы для написания реакций с участием 5 частиц. Такие исследования имеют двойную цель. С одной стороны, они могут привести к удовлетворительным выражениям для матричных элементов. С другой стороны, хорошие результаты будут служить аргументом в пользу исходных предположений об аналитическом поведении амплитуд этих процессов. В настоящей работе мы покажем, что учет ближайших особенностей  $S$ -матрицы приводит к уже хорошо проверенным формулам, полученным из других соображений, и наметает перспективы для улучшения этих формул. Мы сосредоточим внимание на рождении добавочного мезона при мезон-нуклонных столкновениях. Однако тем же методом легко рассмотреть фоторождение двух мезонов на нуклоне и процессы распадного типа, например  $\tau$ - и  $\tau'$ -распад.

1. К и н е м а т и к а. Рассмотрим три изотопически связанные между собой реакции рождения добавочного мезона при столкновениях  $\pi^-$ -мезона с протоном:

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^+ + \pi^- + n; \quad (1)$$

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^0 + \pi^0 + n; \quad (2)$$

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^- + \pi^0 + p. \quad (3)$$

Для упрощения кинематических выкладок будем считать нуклоны скалярными частицами. Остановимся подробно на реакции (1); процессы (2) и (3) могут быть разобраны совершенно аналогично.

Пусть  $p_1$  — импульс  $\pi^+$ -мезона;  $p_2$  — импульс конечного  $\pi^-$ -мезона;  $p_3$  — импульс нейтрона;  $-p_4$  — импульс начального  $\pi^-$ -мезона;  $-p_5$  — импульс протона. Обычным способом введем инвариантную амплитуду  $A_1$  реакции (1), записав символически  $\hat{S} = \hat{1} + iA_1\delta(\Sigma p)/2\pi(\omega_1\omega_2\omega_3\omega_4\omega_5)^{1/2}$ . Амплитуда  $A_1$  зависит лишь от инвариантных комбинаций импульсов  $p_i$ . Из этих 5 импульсов можно составить 15 инвариантов  $u_{ik} = u_{ki} = (p_i + p_k)^2$ . Диагональные элементы матрицы  $u$  просто связаны с массами участвующих в процессе частиц:  $u_{ii} = 4m_i^2$ . На остальные 10 инвариантов закон сохранения импульса накладывает 5 связей:  $\sum_{i \neq k} u_{ik} = m_k^2 + \sum_l m_l^2$  ( $k = 1, 2, 3, 4, 5$ ).

Таким образом, из 10 переменных  $u_{ik}$  независимыми оказываются только 5. В качестве независимых мы выбираем следующие:  $s_1 = u_{23}$  — энергию системы центра масс нейтрона и  $\pi^-$ -мезона;  $s_3 = u_{12}$  — энергию в системе

центра масс  $\pi^+$ - и  $\pi^-$ -мезонов;  $s_2 = u_{13}$  — энергию в системе центра масс нейтрона и  $\pi^+$ -мезона и две передачи импульса, например,  $u_{35}$  — передачу импульса между нуклонами;  $u_{14}$  — передачу импульса между мезонами.

Обозначим по-новому также энергию в главном канале реакции:  $u_{45} = W$ . В дальнейшем все переменные, кроме  $s_1, s_2, s_3$  и  $W$ , мы будем называть передачами импульса. Приведем значения переменных  $s_1, s_2$  и  $s_3$  при пороговой энергии  $W = (M + 2\mu)^2$ :  $s_1^0 = s_2^0 = (M + \mu)^2$ ,  $s_3^0 = 4\mu^2$ ; здесь  $M$  — масса нуклона,  $\mu$  — масса мезона.

Важным обстоятельством является то, что вблизи энергетического порога реакции передачи импульса  $u_{ik}$  существенно меньше наименьшего

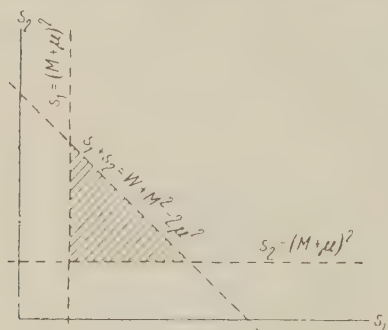


Рис. 1

заштрихованного треугольника рис. 1. При пороговой энергии треугольник стягивается в точку.

II. Аналитические свойства и условие унитарности. Наша цель — получить линейные члены разложения матричного элемента по относительным импульсам участвующих в реакции частиц. Предположим, что амплитуда  $A_1$  вблизи порога хорошо аппроксимируется выражением

$$A_1(s_1 s_2 s_3) = A_1(s_1^0 s_2^0 s_3^0) + \frac{s_1 - s_1^0}{\pi} \int_{(M+\mu)^2}^{\infty} \frac{\sigma_1(s') ds'}{(s' - s_1^0)(s' - s_1 - i\epsilon)} + \\ + \frac{s_2 - s_2^0}{\pi} \int_{(M+\mu)^2}^{\infty} \frac{\sigma_2(s') ds'}{(s' - s_2^0)(s' - s_2 - i\epsilon)} + \frac{s_3 - s_3^0}{\pi} \int_{4\mu^2}^{\infty} \frac{\sigma_3(s') ds'}{(s' - s_3^0)(s' - s_3 - i\epsilon)}, \quad (4)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  и  $\sigma_3$  определяются из условия унитарности.

В представлении (4) учтены ближайшие особенности амплитуды. Оно получается из «нормального» представления Мандельштама для функции  $A_1$  по переменным  $s_1, s_2$  и  $s_3$  при фиксированной  $W$ . В этом смысле (4) является аналогом аппроксимации Чини и Фубини для процессов рассеяния.

Исследование графов теории возмущений показывает, что «нормальное» мандельштамовское представление не выполняется для диаграмм с 5 внешними линиями. Сверх того, выражение (4) не учитывает полюсных членов вида  $(s_i - s_i^0)/(s_i - M^2)(s_i^0 - M^2)$  и зависимости  $A_1$  от передач импульса  $u_{ik}$ . Однако все это несущественно для нашего приближения. Действительно, разложение амплитуды по степеням импульсов есть, фактически, разложение по степеням выражений  $(s_i - s_i^0)^{1/2}$ , где точка  $s_i^0$  лежит в физической области. Но поправки к «нормальному» представлению Мандельштама порядка  $(s_i - s_i^0)$  и, следовательно, второго, не учитываемого нами порядка по импульсам. Физические значения передач импульса  $u_{ik}$  лежат ниже наименьшего квадрата массы промежуточного состояния, соответствующего частицам  $i$  и  $k$ . Мы вправе ожидать поэтому, что функция  $A_1$  аналитична по

переменным  $u_{ik}$  в области физических значений последних. Стало быть, в этой области она разложима в ряд по степеням  $(u_{ik} - u_{ik}^0)$  и имеет вид  $C_1 + C_2 (u_{ik} - u_{ik}^0) \sim C_1 + C_2 k^2$ . Константа  $C_1$  учтена первым членом правой части (4), а остаток ряда содержит степени импульсов более высокие, чем первая. По той же причине мы не учитываем полюсных членов. В качестве точки вычитания в (4) мы выбираем точку пороговых значений  $s_i$ :  $s_1^0 = s_2^0 = (M + \mu)^2$ ,  $s_3^0 = 4\mu^2$ . Поэтому  $A_1(s_1^0 s_2^0 s_3^0)$  есть амплитуда реакции (1) при пороговой энергии  $W = (M + 2\mu)^2$ . Мнимые добавки в знаменателях правой части указывают на то, что физическая амплитуда реакции (1) понимается как предельное значение функции  $A_1$  при стремлении  $s_i$  к действительной оси сверху.

Проведем этот предельный переход, воспользовавшись символическим тождеством  $\frac{1}{x' - x - i\varepsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x' - x} + i\pi \delta(x' - x)$ , где  $\mathcal{P}$  — символ главного значения. В результате имеем:

$$A_1(s_1 s_2 s_3) = A_1(s_1^0 s_2^0 s_3^0) + i\sigma_1(s_1) + i\sigma_2(s_2) + i\sigma_3(s_3) + \\ + \sum_{l=1}^3 \frac{s_l - s_l^0}{\pi} \int \frac{\sigma_l(s')}{(s' - s_l^0)} \mathcal{P} \frac{ds'}{s' - s_l}. \quad (5)$$

Условие унитарности  $S$ -матрицы приводит к следующим выражениям для функций  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$ :

$$\sigma_1(s_1) = \frac{k_{23}}{\sqrt{k_{23}^2 + \mu^2} \sqrt{k_{23}^2 + M^2}} A_1 t_S^+ (\pi^- n \rightarrow \pi^- n); \quad (6a)$$

$$\sigma_2(s_2) = \frac{k_{13}}{\sqrt{k_{13}^2 + \mu^2} \sqrt{k_{13}^2 + M^2}} \{A_1 t_S^+ (\pi^+ n \rightarrow \pi^+ n) + A_3 t_S^+ (\pi^+ n \rightarrow \pi^0 p)\}; \quad (6б)$$

$$\sigma_3(s_3) = \frac{k_{12}}{2 \sqrt{k_{12}^2 + \mu^2}} \left\{ A_1 t_S^+ (\pi^- \pi^+ \rightarrow \pi^- \pi^+) + \frac{1}{2} A_2 t_S^+ (\pi^- \pi^+ \rightarrow \pi^0 \pi^0) \right\}. \quad (6в)$$

Здесь  $A_i$  — амплитуда реакции ( $i$ ); поскольку мы учитываем только линейные по импульсам члены, а в выражения для  $\sigma$  входит фактор  $k$ , в формулах (6) следует считать  $A_i$  пороговыми значениями амплитуд.  $k_{li}$  — модуль относительного импульса частиц  $l$  и  $i$  в системе их центра масс;  $k_{li}$  определяются из соотношений  $2k_{li}^2 + m_i^2 + m_l^2 + 2\sqrt{k_{li}^2 + m_l^2} \sqrt{k_{li}^2 + m_i^2} = s_r$  ( $r \neq l, r \neq i, m_i$  — масса частицы  $i$ , нумерация частиц соответствует нумерации импульсов  $P$ ).  $t_S^+(ab \rightarrow cd)$  —  $S$ -волна амплитуды рассеяния  $a + b \rightarrow c + d$ .

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что интегральные члены в (5) второго порядка по импульсам ( $s - s^0 \sim k^2$ ). Пренебрегая этими членами, получаем:

$$A_1(s_1 s_2 s_3) = A_1(s_1^0 s_2^0 s_3^0) + i[\sigma_1(s_1) + \sigma_2(s_2) + \sigma_3(s_3)], \quad (7)$$

где  $\sigma_i$  определяются равенствами (6). (Понимается, нужно учесть только линейные по  $k$  члены функций  $\sigma$ .)

Аналогичные выражения можно получить для реакций (2) и (3). Вычисляя с помощью (7) квадраты модулей матричных элементов (1), (2) и (3), мы приходим к выражениям, полученным в работе (2) из квантовомеханических соображений.

Формулы (7) определяют не только модуль матричного элемента, но и фазу последнего, что является их преимуществом. (7) применимо и тогда, когда  $S$ -волна  $\pi\pi$ -рассеяния имеет резонанс вблизи порога. В этом случае



необходимо удержать в (7) зависимость амплитуд  $t_s^+$  ( $\pi\pi \rightarrow \pi\pi$ ) от импульса  $k$ . Таким образом, представление (4) автоматически приводит к правильным выражениям для матричных элементов с точностью до членов первого порядка малости по относительным импульсам.

Представляется заманчивым получить квадратичные по импульсам члены амплитуд реакций (1), (2) и (3). При этом уже нужно учитывать зависимость матричного элемента от переменных  $u$ . Но коэффициенты при вторых степенях импульсов, грубо говоря, обратно пропорциональны расстоянию до особенностей амплитуды по соответствующей переменной. Поэтому можно надеяться, что главными среди квадратичных членов являются интегралы правой части (5). Их можно приближенно найти, подставив в них первое приближение для функций  $\sigma$ . Однако, по-видимому, такая процедура будет иметь смысл лишь при одновременном учете  $P$ -волны  $\pi\pi$ -рассеяния, не включенной в представление (4).

Авторы выражают благодарность А. А. Логунову и Л. Д. Соловьеву за весьма полезное обсуждение.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. Mandelstam, Phys. Rev., **112**, № 4 (1958). <sup>2</sup> V. N. Gribov, Nucl. phys., **5**, 653 (1958).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. В. ИВАНОВА, В. Ф. ЧУВАЕВ и академик П. А. РЕБИНДЕР

**О КИНЕТИКЕ УСЛОВНО МГНОВЕННОЙ УПРУГОЙ  
ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

В наших исследованиях деформации сдвига <sup>(1)</sup> было показано, что скорость развития эластической деформации полимеров, не определяемая модельным соотношением Кельвина

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\theta}, \quad (1)$$

подчиняется уравнению

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = aP \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon}, \quad (2)$$

благодаря чему возможен переход от представления о наборе кельвиновских элементов — релаксационном спектре периодов:  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$  <sup>(2)</sup>, лишенном практического значения, к однозначному описанию кинетики

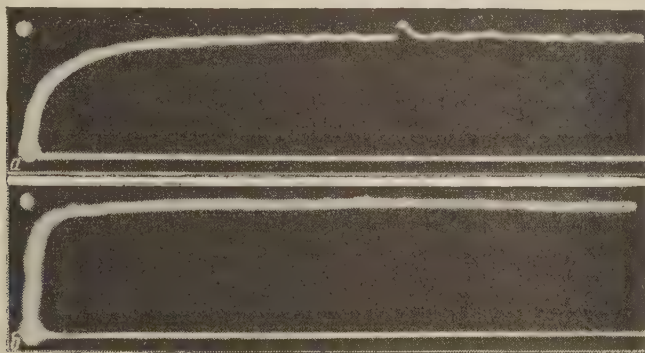


Рис. 1. Быстрая кинетика полиизобутилена, мол. вес  $7,2 \cdot 10^6$ ;  $10^\circ$ ;  $P = 80 \text{ Г/см}^2$ , а — развертка 0,5 сек.; б — развертка 2 сек.

развития эластической деформации с одной константой  $1/a$ , имеющей смысл характерной вязкости полимера. Однако наши предыдущие исследования относились лишь к развитию медленной эластической деформации после первого визуального отсчета для времен  $\tau \gg 1 \text{ сек.}$

В данном исследовании изучена кинетика развития условно мгновенной упругой деформации эластичных полимеров под действием постоянного напряжения  $P$ . При этом установлено, что указанный скачок — условно мгновенная деформация развивается во времени по закономерности (2), проявляя отличие лишь в абсолютном значении константы  $a$ , на 8—10 порядков большей, чем для последующей медленной эластической деформации.

Прибор для исследования быстрой кинетики преобразует деформацию истого сдвига в образце — пластине размером  $15 \times 7 \times 1,5 \text{ мм}$  в электрический сигнал, который поступает на осциллограф ЭНО-1. На рис. 1а пред-

ставлена фотография экрана осциллографа; по оси абсцисс дана развертка времени 0,5 сек., по оси ординат направлена возрастающая во времени условно мгновенная упругая деформация нефракционированного полиизобутилена мол. вес  $7,2 \cdot 10^6$  при  $10^\circ$  и  $P = 80$  Г/см<sup>2</sup>. Как видно из рис. 1а, исследуемая кинетика по виду повторяет ход кривой развития медленной эластической деформации (2) (1), отличаясь только масштабом времени (с множителем  $10^8$  для одной и той же температуры). На рис. 1б показан тот же процесс в развертке времени 2 сек.; из рисунка видно, что достигнутая за 0,1 сек. деформация далее в течение дополнительного 20-кратного промежутка времени не меняется и, следовательно, представляет собой

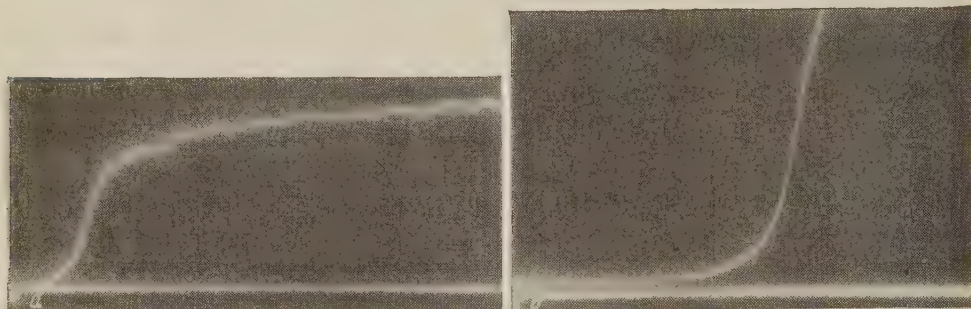


Рис. 2. а — фракционированный полиизобутилен, мол. вес  $6,4 \cdot 10^5$ ;  $P = 200$  Г/см<sup>2</sup>; развертка 0,01 сек.; б — холостой опыт — без образца,  $P = 200$  Г/см<sup>2</sup>; развертка 0,002 сек.

завершенную деформацию для начального отсчета  $\tau \approx 1$  сек. Это и позволяет применить к расчету быстрой кинетики ранее установленную закономерность, получающуюся интегрированием (2):

$$-\frac{\left(x_m \ln \frac{x_m - x}{x_m} + x\right) \frac{1}{b}}{\tau} = a_1 P, \quad (3)$$

где  $x$  — предельный абсолютный сдвиг,  $x$  — абсолютный сдвиг, достигнутый ко времени  $\tau$  ( $x$ ,  $x_m$  — для развития быстрой деформации);  $b$  — толщина сдвигаемого слоя;  $a_1$  — константа кинетики развития быстрой эластической, т. е. условно мгновенной, упругой деформации.

Таблица 1

Быстрая кинетика полиизобутилена, мол. вес $7,2 \cdot 10^6$ ; $10^\circ$ , $P = 80$ Г/см <sup>2</sup>											
$\tau \cdot 10^3$ в сек.	2,4	5,4	9,8	14,1	25,5	42	56	74	98	∞	
$x$ в мм на фото	6	7,5	10	11,5	15	16,5	17,5	19	20	21	
$x_m \ln \frac{x_m - x}{x_m} + x$											
$-\frac{\left(x_m \ln \frac{x_m - x}{x_m} + x\right) \frac{1}{b}}{\tau}$	0,46	0,33	0,35	0,35	0,45	0,37	0,37	0,40	0,43	средн.	0,39
$\theta = -\frac{\tau}{\ln \frac{x_m - x}{x_m}} \cdot 10^2$ сек	0,71	1,2	1,5	1,8	2,0	2,7	3,2	3,2	3,2		

Соответствующий расчет константы  $a_1$  представлен в табл. 1, первые 4 точки которой взяты из разверток времени 0,02; 0,05 и 0,1 сек., остальные 5 точек — из рис. 1а. В последней строке приведено значение кельвинского периода  $\theta$ , который монотонно возрастает в 4 раза и не является константой процесса.

На рис. 2а представлена развертка времени 0,01 сек. для фракционированного полиизобутилена (мол. вес  $6,4 \cdot 10^5$ ) при  $30^\circ$  и  $P = 200$  Г/см<sup>2</sup>. Возрастание скорости развития деформации до перегиба в начале кривой рис. 2а определяется механической инерцией участвующих в сдвиге  $x$

частей прибора. Эта инерция определяет время  $t_m$  достижения сдвига  $x_m = 66 \cdot 10^{-4}$  см

$$t_m = \sqrt{\frac{2x_m m}{PS}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$$

Здесь  $m = 4,3$  г — масса подвижной части прибора;  $S$  — площадь приложения усилия,  $PS = 200$  Г — внешнее усилие. На рис. 26 показана инерционная кривая холостого опыта — без образца — где по оси абсцисс дана развертка времени 0,002 сек. В отличие от сравнительно замедленной кинетики, показанной на рис. 1а, характеризуемой константой  $a_1 = 0,49 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/дин·сек, когда инерционный эффект заметно не проявляется, в данном случае — для  $a_1 = 0,67 \cdot 10^{-4}$ , инерция несколько искажает начало кинетической кривой. При повышении температуры время

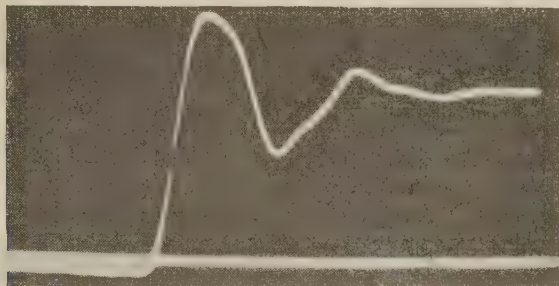


Рис. 3. Полиизобутилен, мол. вес  $7,2 \cdot 10^6$ ;  $80^\circ$ ;  $P = 80$  Г/см<sup>2</sup>; развертка 0,01 сек.

развития деформации сокращается и при  $80^\circ$  полностью укладывается на инерционном отрезке времени  $t_m$ . Вместо характерного монотонного асимптотического хода развития деформации получаем замаскированный инерцией ход с проскоком через положение равновесия в первой половине синусоиды (от 0 до  $\pi$ , рис. 3) и многократное повторение такого хода с затуханием на участках синусоиды от  $2\pi$  до  $3\pi$  и т. д. или то же при спаде деформации на участках от  $\pi$  до  $2\pi$  и т. д. Уравнение для расчета определяемой характеристики в этом случае получим, учитывая одновременно оба явления: движение пластины прибора по закону изменения импульса и развитие упругой деформации образца по ее кинетической закономерности. Получаемое при этом уравнение

$$\frac{S}{a_1 b} \dot{x} = (PS - m\ddot{x})(x_m - x) \quad (4)$$

легко интегрируется, если, упрощая, заменить действительный кинетический механизм (2) модельным кельвиновским (1):

$$\ddot{x} + \frac{B}{m} \dot{x} + \frac{k}{m} x = PS; \quad (5)$$

здесь  $B = \eta S/b$ ;  $\eta = \theta E$ ;  $k = ES/b = PS/x_m$ ;

$$x = C_1 e^{r_1 t} + C_2 e^{r_2 t} + x_m, \quad r_{1,2} = -\frac{B}{2m} \pm \sqrt{\frac{B^2}{4m^2} - \frac{k}{m}}; \quad (6)$$

а для случая  $B^2/4m^2 < k/m$

$$x = x_m (1 - e^{-\gamma t} \cos \delta t), \quad \gamma = \frac{B}{2m}, \quad \delta = \sqrt{\frac{B^2}{4m^2} - \frac{k}{m}}. \quad (7)$$

Соотношение (7) вполне соответствует экспериментальной кривой, полученной на рис. 3, представляющей синусоиду с убывающей амплитудой и колебаниями, совершаемыми относительно положения равновесия  $x_m$ . Искомую характеристику кинетики  $\eta \approx 1/a_1$  определим из периода затуха-



ния амплитуды  $1/\gamma$  (табл. 2) или периода синусоиды  $T = 2\pi/\delta = 2,6 \cdot 10^{-3}$  сек. Полученную в этих расчетах  $\eta$  мы принимаем в качестве величины, дающей

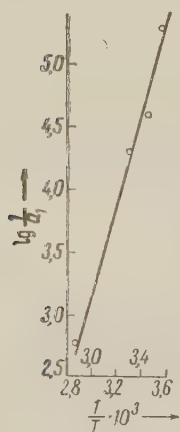


Рис. 4. Зависимость  $a_1$  от абсолютной температуры

Таблица 2

Расчет константы  $a_1$  для полиизобутилена, мол. вес  $7,2 \cdot 10^6$ ;  $80^\circ$ :  $P = 80$  Г/см<sup>2</sup>

Время в мм на фото	13	26	39
Отклонение от равновесия в мм на фото	13,5	10	4,5
$\gamma \cdot 10^3$ в 1/мм шкалы времени	6,4	4,4	5,0

$$\gamma_{\text{ср}} = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}; a_1 = 0,13 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{дин} \cdot \text{сек}$$

приближенное значение характеристики изучаемой кинетики. Такое приближенное совпадение характеристик, вычисленных по (1) ( $\eta$ ) и по (2) ( $a_1$ ),  $\eta \approx 1/a_1$  действительно для конечной стадии процесса развития эластической деформации, что и было проверено расчетным путем на многочисленных примерах как быстрой, так и медленной кинетики. Однако при этом необходимо подчеркнуть, что  $a$  действительно является константой процесса развития деформации, тогда как  $1/\eta$  непрерывно убывает и лишь в конце процесса приближается к значению  $a$ .

Характеристика  $a_1$  обнаруживает специфичную линейную зависимость  $\lg \frac{1}{a_1}$  от обратной абсолютной температуры  $\frac{1}{T}$  (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3

Зависимость  $a_1$  от температуры для полиизобутилена, мол. вес  $7,2 \cdot 10^6$

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30	80
$a_1, \text{см}^2/\text{дин} \cdot \text{сек}$	$0,49 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$0,48 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$ по $\gamma$ $0,27 \cdot 10^{-2}$ по $\delta$

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
28 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, ДАН, **81**, 239 (1951); Колл. журн., **18**, 429, 450, 682 (1956); Усп. хим. и технолог. полимеров, сборн. 2, М., 1957, стр. 146; Zs. phys. Chem., Sonderheft, 1958. <sup>2</sup> W. Kuhn, O. Künzle, A. Preissman, Helv. chim. Acta, **30**, 307, 464, 839 (1947); R. D. Andrews, N. Hofmann, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **3**, 669 (1948); A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3786 (1952); R. D. Andrews, Ind. Eng. Chem., **44**, 707 (1952); B. Gross, Koll. Zs., **134**, 2—3, 65 (1953).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Е. М. МОРОЗОВ и Я. Б. ФРИДМАН

**ТРАЕКТОРИИ ТРЕЩИН ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ  
КАК ГЕОДЕЗИЧЕСКИЕ ЛИНИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕЛА**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 19 XI 1960)

Экстремальные и вариационные принципы широко применяются<sup>(1-3)</sup> в теории упругости и пластичности. Настоящая работа является попыткой формулировать подобный принцип для разрушения.

Как известно, геодезическая линия является наименьшим расстоянием между двумя точками, лежащими на поверхности. Натянутая нить, соединяющая эти две точки, совпадает с геодезической линией и находится в состоянии устойчивого равновесия, т. е. не имеет тенденции сдвинуться по поверхности в сторону, и потенциальная энергия этой нити минимальна. Согласно принципу Герца при отсутствии внешних сил траектория движущейся по поверхности точки описывает геодезическую линию.

Полагая, что разрушение тела должно происходить при наименьшей затрате работы на развитие трещин, и учитывая указанные свойства геодезических линий, ниже принято, что выход трещины на поверхность тела (поверхностная трещина) располагается по обобщенной геодезической линии на данной геометрической поверхности.

Однако траектория трещины не может определяться только формой поверхности тела. Она зависит (помимо не учитываемых здесь факторов, например структуры) также и от напряженного состояния. Для учета влияния напряженного состояния на положение трещины примем, что элемент длины трещины определяется произведением линейного элемента поверхности на некоторую функцию  $f$ , зависящую от напряженного состояния в окрестности данного линейного элемента поверхности тела. Тогда для стационарного случая уравнение трещины определяется минимизацией следующего функционала:

$$L = \int_{u_1}^{u_2} f(u, v) \sqrt{E + 2Fv' + Gv'^2} du,$$

где  $u, v$  — поверхностные координаты, определяющие положение точки на поверхности тела.

Экстремали этого функционала определяют<sup>(4)</sup> обобщенную геодезическую линию на поверхности с некоторой метрикой, определенной соотношением

$$ds^2 = f^2(u, v) (E du^2 + 2F du dv + G dv^2).$$

Изменение напряженного состояния влечет за собой изменение метрики пространства, а следовательно, и вида траектории трещины.

Для определения вида функции  $f$  можно предположить, что при хрупком разрушении  $f$  пропорциональна наибольшим нормальным напряжениям (I теория прочности) или деформациям (II теория прочности). Проверка этих положений путем сопоставления расчетных и экспериментальных случаев разрушения дает удовлетворительные результаты.

1. Нагружение конуса постоянным по длине конуса крутящим моментом. Если функция  $f(u, v) = K \sigma_1 = 2kM/\pi u^3 \sin^3 \theta$  (не учитывая влияния конусности на напряженное состояние), то функционал  $L$  имеет вид

$$L = \int_{u_1}^{u_2} \frac{A}{u^3} \sqrt{1 + u^2 \sin^2 \theta \cdot v'^2} du,$$

откуда уравнение трещины будет

$$u = u_0 \sin^{1/2} (2v \sin \theta),$$

где  $u, v$  — координаты текущей точки на поверхности конуса, представляющие собой соответственно радиус из вершины конуса и угол вдоль парал-

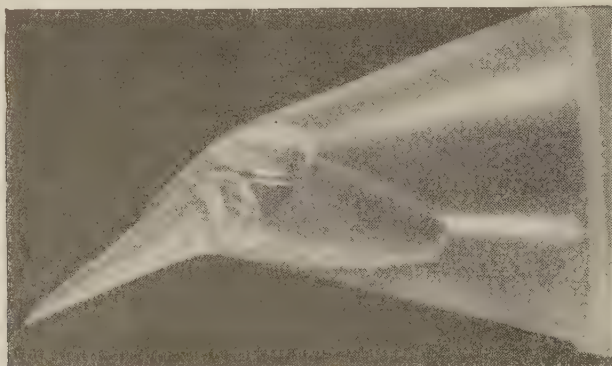


Рис. 1. Излом конического образца при кручении

лели;  $\theta$  — половина угла при вершине конуса. На рис. 1 показан разрушенный при кручении конический образец. Контур трещины достаточно удовлетворительно согласуется с полученным расчетом.

2. Плоскость ослаблена круговым отверстием радиуса  $a$ . По контуру отверстия действует давление  $p$ . Функция  $f = k\sigma_1 = kpa^2/(x^2 + y^2)$ . Начало координат  $x, y$  в центре окружности. Функционал будет

$$L = \int_{x_1}^{x_2} \frac{A}{x^2 + y^2} \sqrt{1 + y'^2} dx,$$

откуда уравнение трещин будет

$$y = cx.$$

Подобное хрупкое растрескивание в радиальном направлении наблюдается на практике.

3. Полуплоскость нагружена сжимающей сосредоточенной силой  $P$  в направлении оси  $x$ . Начало координат  $x, y$  в точке приложения силы. Принимая  $f = k\epsilon_1 = k\mu \frac{2P}{\pi E} \frac{x}{x^2 + y^2}$ , получим функционал  $L$  в виде

$$L = \int_{x_1}^{x_2} A \frac{x}{x^2 + y^2} \sqrt{1 + y'^2} dx,$$

откуда уравнение трещины будет

$$y = 0.$$

В этом случае трещина совпадает с направлением силы, что также подтверждается экспериментально.



4. В частном случае однородного на поверхности тела напряженного состояния  $f(u, v) = \text{const}$ , и трещина совпадает с обычной геодезической линией на поверхности тела. Например, для цилиндрической поверхности это будут винтовые линии, окружности и прямые образующие. Опыт дает все эти виды траекторий разрушения. При кручении цилиндрических образцов траектория трещин при хрупком разрушении идет по винтовой линии с выходом на прямую образующую. По винтовым линиям происходит разрушение мраморных цилиндров при действии бокового давления, осевой силы и крутящего момента. Траектория трещин в цилиндрических тонкостенных трубах при действии внутреннего давления также совпадает с геодезическими линиями <sup>(5)</sup>.

В шаре трещины идут по дугам больших кругов. На рис. 2 показано разрушение стального сферического резервуара <sup>(6)</sup>.

Однородное напряженное состояние на поверхности конического образца при его кручении может быть достигнуто приложением крутящего момента, пропорционального кубу расстояния от вершины конуса. Тогда траектория разрушения должна совпадать с геодезической линией на поверхности конуса, описываемой уравнением Клеро.

На плоской поверхности тела при однородном напряженном состоянии геодезическими линиями являются прямые. Опыт и расчет показывают, что в этом случае сетка трещин состоит из отрезков прямых линий.

При равномерном двухосном растяжении на поверхности однородного и изотропного полупространства, согласно теории Гриффитса, вокруг каждой образующейся прямой трещины длины  $c$  возникает ненапряженная область с площадью порядка  $\pi c^2/4$ . Отсюда следует, что трещины должны располагаться на определенном расстоянии друг от друга и что в силу симметрии сетка трещин должна состоять из правильных многоугольников и заполнять всю поверхность так, чтобы напряжения равномерно снижались на всей поверхности полупространства.

Из возможных систем геодезических линий реализуется такая система, которая удовлетворяет условию наименьшей длины периметра при охвате наибольшей, возможной по условиям разрушения (снятие напряжений), площади. Например, при усталостных разрушениях границы трещины представляют собой окружности как кратчайшие (изопериметрические) линии, охватывающие наибольшую площадь разрушения.

Как известно, плоскость можно равномерно заполнить сетками параллельных линий, шестиугольников, квадратов и треугольников \*. Для этих четырех случаев доля периметра, приходящаяся на единицу охватываемой площади, будет соответственно:  $\frac{1}{a}$  ( $2a$  — расстояние между параллельными

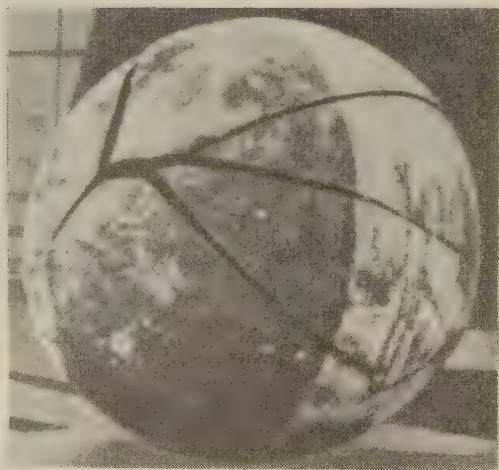


Рис. 2. Трещины в шаре при равномерном растяжении на его поверхности

\* Для правильных многоугольников, заполняющих плоскость без зазоров, имеем  $\frac{4d}{m} n = 2d(n-2)$  или  $m = \frac{2n}{n-2}$ , где  $n$  — число сторон многоугольника;  $m$  — возможное число сторон, сходящихся в одной точке. Отсюда видно, что условию  $m$  — целое, удовлетворяют только  $n = 3, 4, 6$ .



трещинами),  $\frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{c}$ ,  $\frac{4}{c}$ ,  $\frac{12}{\sqrt{3}} \frac{1}{c}$ , в то время как по Гриффитсу отношение должно быть порядка  $\frac{8}{\pi} \frac{1}{c}$ . Сравнение этих величин показывает, что сетка квадратов и треугольников оказывается слишком частой — трещины в этом случае проходят по взаимно ослабленным ненапряженным зонам, и, следовательно, возможная сетка трещин представляет собой либо набор параллельных линий, либо сетку правильных шестиугольников. Наблюдающаяся прямо

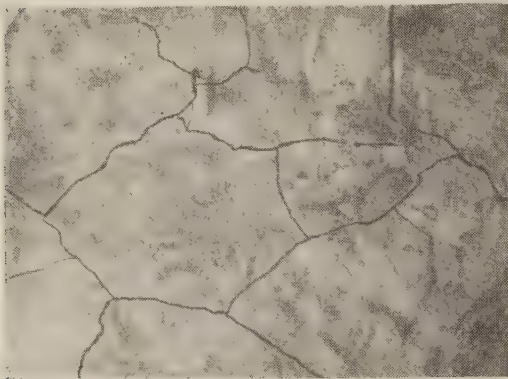


Рис. 3. Трещины на поверхности земли при ее высыхании

угольная сетка поверхностных трещин, вероятно, появляется последовательно — сначала основные параллельные трещины, а затем на получившихся полях материала в виде вторичного эффекта (при непрерывном росте напряжений, например от нагрева, при усадке) возникают также параллельные трещины, но перпендикулярные к основной первоначальной сетке трещин. Таким образом, в точке схода нескольких трещин (трех, реже четырех) угол между трещинами должен быть либо  $90^\circ$  (или  $180^\circ$ ) либо  $120^\circ$ , что ранее было получено из условия равномерного снижения напряжений <sup>(6)</sup>.

Абсолютный размер стороны ячейки шестиугольника ориентировочно можно установить, если принять согласно Гриффитсу, что  $c = 4 ET/\pi S_k^2$ , где  $E$  — модуль упругости,  $T$  — поверхностное натяжение,  $S_k$  — напряжение в материале, при котором происходит хрупкое разрушение. Соответственно, расстояние между параллельными трещинами будет  $ET/S_k^2$ .

Сетку трещин в виде шестиугольников или прямоугольников можно наблюдать, например, при растрескивании поверхности земли (рис. 3), фаянсовых изделий, штукатурки, бетона, масляной краски на картинах и т. п.

Таким образом, предложенный метод позволяет рассчитать форму трещин для ряда случаев хрупкого разрушения, что может принести практическую пользу при выборе методов усиления детали. Основные ограничения этого метода заключаются в допущении стационарности (неучете кинетики) процесса и в неучете изменения напряженного состояния при появлении и развитии трещины.

Вероятно, могут быть развиты также и другие методы учета напряженного состояния, например требование максимума скорости релаксации напряжений при трещинообразовании («трещинная релаксация» в отличие от пластической релаксации).

Поступило  
16 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Н. Работнов, С. А. Шестериков, Прикл. матем. и мех., **21**, в. 3 (1957). <sup>2</sup> Л. М. Качанов, Теория ползучести, 1960. <sup>3</sup> А. А. Ильюшин, Пластичность, 1948. <sup>4</sup> В. И. Смирнов, Курс высшей математики, **4**, 1953. <sup>5</sup> А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, 1954. <sup>6</sup> Z. Was i u t y n s k i Rozprawy Inzynierskie, № 10 (1954).

Б. А. АНДРЕЕВ

## ГРАВИТАЦИОННЫЕ АНОМАЛИИ ФАЯ И ИЗОСТАЗИЯ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 25 II 1961)

За последние годы в ряде работ советских и зарубежных ученых рассматривался вопрос об изостатической компенсации земной коры. При этом нередко выводы о степени изостатической компенсации района делаются без непосредственного использования изостатических аномалий (вычисление которых, как известно, — дело трудное и не всегда осуществимое практически), по средней интенсивности аномалий Фая, допуская, что средние значения тех и других аномалий в пределах значительных по площади районов должны быть близки между собой<sup>(1-4)</sup>.

Вопрос о соответствии аномалий Фая и изостатических рассматривался многими исследователями. В. Боуи<sup>(5)</sup>, а впоследствии В. Хейсканен и др.<sup>(6)</sup> отмечали, что значения изостатических аномалий почти не зависят от высоты и довольно мало отличаются от аномалий Фая в равнинных районах и в горных районах для станций, расположенных ниже окружающей местности; для станций же горных районов, расположенных выше окружающей местности, аномалии Фая значительно больше изостатических. С. В. Евсеев указал, что аномалии Фая линейно связаны с высотой станции наблюдения и зависят, кроме того, от средней высоты района. И. Д. Жонголович<sup>(8)</sup> подтвердил наличие подобного рода связи аномалий Фая с высотой для континентальных и с глубиной дна моря для морских станций. С. В. Евсеев<sup>(7)</sup> и Е. Н. Люстих<sup>(9)</sup> связь аномалий Фая с высотой и расхождение их с изостатическими поставили в связь с региональным характером изостатической компенсации.

Автором непосредственно исследована корреляционная зависимость  $\Delta g_F - \Delta g_I$  от  $h$ , где  $\Delta g_F$  — аномалия Фая,  $\Delta g_I$  — аномалия изостатическая,  $h$  — высота точки наблюдения на континенте или глубина дна под точкой наблюдения на море. Исходные данные были взяты из известной сводки В. Хейсканена<sup>(10)</sup>. Было использовано 2210 континентальных станций по территориям Сев. Америки, Зап. Европы, Африки и Индии. По океанам использовано 596 станций — в основном данные съемок Ф. Веининг-Мейнеса<sup>(11)</sup>. Изостатическая аномалия бралась вычисленной, как правило, по системе Хейфорда при глубине компенсации 113,7 км и лишь в немногих случаях, когда соответствующие данные отсутствовали, — по системе Эри — Хейсканена при мощности земной коры 30—60 км. Зависимость исследовалась путем нанесения значений  $\Delta g_F - \Delta g_I$  в виде точек на корреляционную диаграмму. На рис. 1 показаны — отдельно для континента и для океана — основные области корреляции, заключающие свыше 98% точек корреляционной диаграммы (изображение каждой точки корреляции невозможно при данном масштабе рисунка). Кроме границ основной области корреляции здесь же показаны средние линии этой области, приближенно соответствующие линиям регрессии, поскольку отдельные точки корреляционной диаграммы группируются, как правило, довольно симметрично относительно этих средних линий.

Как видим, разность  $\Delta g_F - \Delta g_I$  имеет тесную корреляционную связь с  $h$ . Для континентальных станций при  $h > 1,3$  км, а также для всех океанических станций эта связь оказывается линейной и характеризуется интенсивным возрастанием разности  $\Delta g_F - \Delta g_I$  с увеличением высоты для континентальных станций и менее интенсивным уменьшением той же разности при увеличении глубины дна моря для океанических станций. При высотах  $0 < h < 1,3$  км для континентальных станций линейная корреляционная связь нарушается, причем средняя величина разности  $\Delta g_F - \Delta g_I$  почти на всем этом интервале имеет небольшие отрицательные значения.

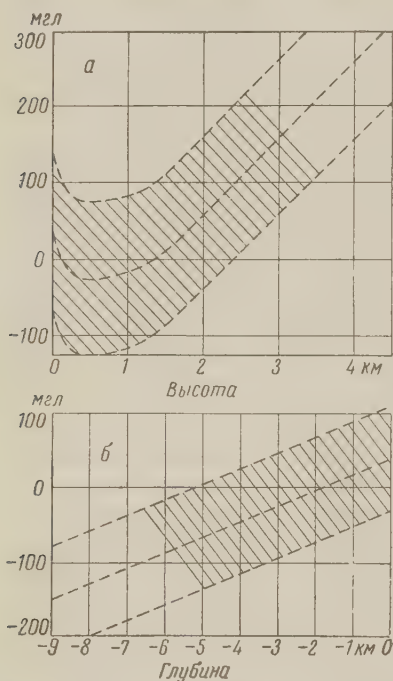


Рис. 1. Корреляционная связь разности аномалий силы тяжести Фая и изостатических с высотой рельефа для континента (а) и с глубиной дна для океана (б). Заштрихованы части области корреляции, определенные по большому числу точек

При  $h = 0$  средняя величина разности становится положительной, так что в интервале высот 0—500 м она меняется примерно на 65 мгЛ. Наибольшие положительные значения средней величины разности  $\Delta g_F - \Delta g_I$  отмечаются при максимальных высотах рельефа (до 275 мгЛ при  $h = +4$  км), а минимальные отрицательные — при максимальной глубине дна океана (до  $-130$  мгЛ при  $h = -8$  км).

Половина ширины полосы, характеризующей основную область корреляции между  $\Delta g_F - \Delta g_I$  и  $h$ , составляет для континента 100 мгЛ, для океана 70 мгЛ. Дисперсия данных обусловлена, по-видимому, условиями рельефа (см. выше выводы В. Боуи и В. Хейсканена), а также, несомненно, и колебаниями плотности горных пород в районе станции наблюдений, так что средние значения разности  $\Delta g_F - \Delta g_I$  для континента естественно относить к средней плотности пород литосферы ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ). В пределах значительных по площади районов наблюдаются значения  $\Delta g_F - \Delta g_I$ , попадающие при близких значениях  $h$  как в верхнюю, так и в нижнюю половину полосы основной области корреляции. Поэтому, пользуясь приведенными диаграммами, оказывается возможным для районов, в пределах которых высоты рельефа меняются в сравнительно узком интервале, довольно надежно предугадать вероятное среднее значение разности  $\Delta g_F - \Delta g_I$ , а зная среднее значение  $\Delta g_F$ , можно предугадать среднее значение  $\Delta g_I$ .

В качестве примера рассмотрим район центральной части ледникового плато Восточной Антарктиды, пересеченной в 1956—1958 гг. геофизическим профилем 2-й и 3-й Антарктическими экспедициями СССР<sup>(4)</sup>. Между станциями Комсомольская и Полюс Недоступности этого профиля (1000—2000 км) высота меняется в пределах всего 3600—4000 м, составляя в среднем 3800 м. Среднее значение аномалий  $\Delta g_F$  для этой части профиля составляет около  $+20$  мгЛ. Это значение можно считать заниженным против соответствующего средней плотности коренных пород ( $\sigma = 2,7 \text{ г/см}^3$ ), поскольку в этом районе над коренными породами имеется слой льда ( $\sigma = 0,9 \text{ г/см}^3$ ) мощностью в среднем около 2 км. Соответствующая поправка для плоскопараллельного слоя мощностью 2 км и плотностью  $1,8 \text{ г/см}^3$  ( $\sigma = 2,7 - 0,9 \text{ г/см}^3$ ) составляет  $+150$  мгЛ (округленно). Итак, исправленное значение  $\Delta g_F$  будет  $+170$  мгЛ. Разность  $\Delta g_F - \Delta g_I$  при  $h = 3,8$  км по нашему гра-



фику составляет в среднем  $+ 250$  мгл, т. е. вероятное среднее значение  $\Delta g_1$  в этом районе составит  $170-250 = -80$  мгл. Таким образом, в центральных районах Антарктиды вероятно наличие интенсивных отрицательных изостатических аномалий. Такого рода аномалии наблюдаются на отдельных участках Африканской и Индийской платформ (<sup>10</sup>).

Ленинградский горный институт  
им. Г. В. Плеханова

Поступило  
16 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. P. Woollard, Intern. Geophys. Year Bull., № 17 (1958). <sup>2</sup> С. А. Ушаков, Г. Е. Лазарев, Информ. бюлл. Сов. антаркт. эксп., № 9 (1959). <sup>3</sup> В. А. Магницкий, Тр. Инст. физики Земли, № 11 (178) (1960). <sup>4</sup> О. Г. Сорохтин, О. К. Кондратьев, Ю. И. Авсюк, Вестн. АН СССР, № 3 (1960). <sup>5</sup> В. Боуи, Изостазия, 1936. <sup>6</sup> W. Heiskanen, F. Vening-Meinesz, The Earth and its Gravity Field, 1958. <sup>7</sup> С. В. Евсеев, Научн. зап. Львовск. политехн. инст., сер. геодез., № 1 (1949). <sup>8</sup> И. Д. Жонголо́вич, Тр. Инст. теорет. астр., в. III (1952). <sup>9</sup> Е. Н. Люстих, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 38 (165) (1957). <sup>10</sup> W. Heiskanen, Ann. Acad. Sc. Fennicae, 51 (1939). <sup>11</sup> Ф. А. Венинг-Мейнес, Гравиметрические наблюдения на море, 1940.

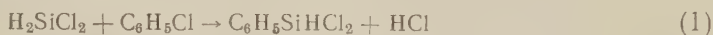




Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, В. И. САВУШКИНА,  
С. А. ГОЛУБЦОВ и Б. А. ЧАРСКАЯ

# О ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРСИЛАНА С ХЛОРБЕНЗОЛОМ

В литературе отмечалось, что при термической конденсации дихлорсилана с хлорбензолом образуется с выходом около 30% <sup>(1)</sup> фенилдихлорсилан. При изучении этой реакции нам удалось установить, что взаимодействие дихлорсилана с хлорбензолом протекает сложно. Наряду с образованием фенилдихлорсилана по реакции



имеет место также замещение второго атома водорода у кремния на фенильную группу; наряду с этим при высоких температурах, при которых проводится термическая конденсация, следовало ожидать новой реакции — замещения атома водорода у кремния на атом хлора. Вследствие такого сложного протекания процесса в продуктах реакции, одновременно с фенилдихлорсиланом, присутствуют дифенилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан, бензол и трихлорсилан.

Как показали наши исследования, выход продуктов реакции зависит, в первую очередь, от температуры. Из рис. 1 видно, что выход фенилдихлорсилана возрастает до температуры порядка 640—660° (оптимальная температура для реакции 1), достигая 41,7%; при этом выход фенилтрихлорсилана возрастает до 18,3%. При дальнейшем повышении температуры до 700° выход фенилдихлорсилана снижается до 12%, тогда как выход фенилтрихлорсилана продолжает возрастать и достигает 26%. Одновременно при повышении температуры выход дифенилдихлорсилана вначале возрастает (до 12,4% при 60°), однако при 700° он падает до 2,5%.

Эти обстоятельства свидетельствуют о протекании с возрастающей скоростью реакции дихлорсилана с хлорбензолом, поэтому-то в продуктах реакции силан или хлорсилан практически отсутствовали, а выделения водорода при разложении одного дихлорсилана не обнаружено.



также побочных реакций хлорирования гидридхлорсиланов:

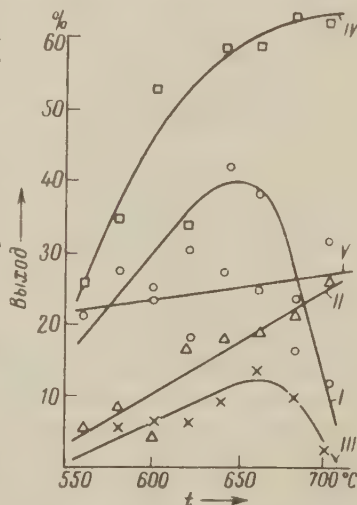
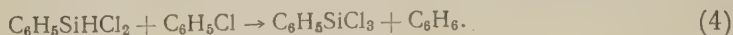
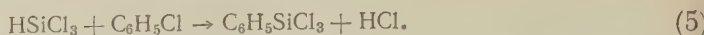


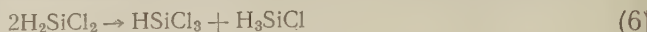
Рис. 1. Зависимость выхода продуктов термической конденсации от температуры. I —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , II —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , III —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ , IV —  $\text{C}_6\text{H}_6$ , V —  $\text{HSiCl}_3$ .

Вполне вероятно, что часть фенилтрихлорсилана образуется по схеме



Скорость реакций (3), (4) и (5) возрастает значительно быстрее, чем скорость реакции (2), и при  $680^\circ$  скорости образования фенилтрихлорсилана становятся близкими.

Образование трихлорсилана и фенилтрихлорсилана вряд ли может быть объяснено иным путем, например реакциями диспропорционирования



или разложения дихлорсилана



Точно так же образование бензола трудно объяснить иными схемами реакций, чем (3) и (4), например, за счет пиролиза хлорбензола в восстанови-

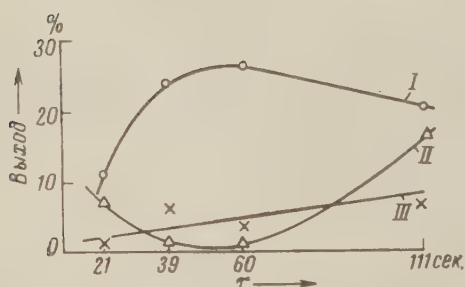


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов термической конденсации от времени контакта. I— $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , II— $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , III —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$

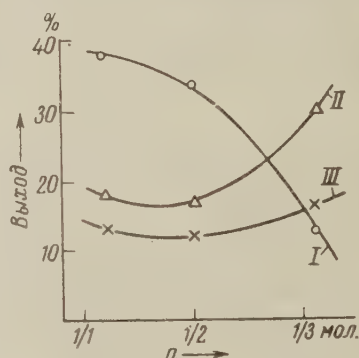


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов термической конденсации от молярного соотношения дихлорсилана к хлорбензолу ( $a$ ). I —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , II —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , III —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$

тельной среде. Нами были проведены опыты пиролиза хлорбензола, в которых выход бензола не превышал 9% (пиролиз в среде водорода) и 2,2% (пиролиз в среде силана) против 55—60% в опытах по получению фенилди-хлорсилана. О незначительной роли процессов пиролиза при получении фенилди-хлорсилана свидетельствует также малый выход высококипящих продуктов — кубовых остатков (2—4%).

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по зависимости выходов фенилди-хлорсилана, фенилтрихлорсилана и дифенилди-хлорсилана от времени контакта, на рис. 3 — от соотношений реагирующих компонентов. В оптимальных условиях суммарный выход этих соединений составляет 74,6%.

### Экспериментальная часть \*

1. Конденсация дихлорсилана с хлорбензолом. Смесь расчетных количеств дихлорсилана и хлорбензола из капельной воронки, охлаждаемой сухим льдом, подавалась в кварцевую трубку диаметром 24 мм, длиной 75 мм, снабженную электрообогревом. Продукты реакции конденсировались последовательно в водяном холодильнике, ловушке, охлаждаемой льдом, и ловушке, охлаждаемой смесью сухой лед — ацетон. До начала опыта трубка продувалась током сухого азота. Разделение жидких продуктов реакции осуществлялось посредством ректификации в три стадии. Вначале на низкотемпературной насадочной колонне эффектив-

\* В экспериментальной части приняли участие С. А. Платонова и Т. А. Клочкова.

ностью 37 т. т. отбирались непрореагировавший дихлорсилан (т. кип. 8—10°) и трихлорсилан (т. кип. 30—32°). Далее остаток ректифицировался на стеклянной насадочной колонне эффективностью 26 т. т. при атмосферном давлении с отбором бензола (т. кип. 78—80°), хлорбензола (130—132°), фенилдихлорсилана (180—185°) и фенилтрихлорсилана (192—199°). Кубовый остаток разгонялся при остаточном давлении 10 мм с выделением остатка фенилтрихлорсилана и также дифенилдихлорсилана (т. кип. 146—150°). Состав промежуточных фракций рассчитывался по содержанию в них хлора. Результаты проведенных опытов даны в табл. 1.

Таблица 1  
Термическая конденсация хлорбензола с дихлорсиланом

№ п.п.	Колич. ди-хлорсилана, г	Колич. хлорбензола, г	Т-ра синтеза, °С	Продолжит. опыта, мин.	Продолжит. конт., сек.	Отношение $\frac{H_2SiCl_2}{C_6H_5Cl}$ мол.	Выход жидких продуктов, г	Выход продуктов реакции на прореагировавший дихлорсилан, %					Выход кубовых остатков, %
								трихлорсилан	бензол	фенилди-хлорсилан	фенилтрихлорсилан	дифенилди-хлорсилан	
1	41	50	560—570	140	40	1:1,1	87	21,1	26,4	20,2	6,4	1,4	2,5
2	41	50	580—590	140	39	1:1,1	81	2,0	35,0	27,8	8,3	5,5	2,5
3	30	37	600—610	96	36		56	23,0	53,0	24,2	4,7	6,5	2,0
4	36	43	600—630	120	38	1:1,1	66	17,2	34,0	30,3	1,3	5,8	4,2
5	88	197	640—650	420	37	1:8,0	275	27,4	59,0	41,7	18,0	8,3	3,7
6	54	66	660—670	200	39	1:1,2	115	25,4	58,8	38,0	18,3	13,4	2,1
7	41	48	680—690	150	39	1:1,1	87	16,1	63,2	22,6	21,8	9,5	3,1
8	41	47	700—710	140	36	1:1,0	83	31,6	62,2	11,6	25,7	2,5	4,0
9	33	75	650—660	174	39	1:2,0	104	Не определялся		33,0	16,9	12,1	2,7
10	30	104	650—660	210	39	1:3,1	120	»	»	13,2	29,7	16,3	1,9
11	53	64	600—610	108	21	1:1,1	90	»	»	10,7	7,1	1,6	3,8
12	30	38	600—610	168	60	1:1,1	61	»	»	25,9	1,2	3,1	3,4
13	30	38	600—610	300	111	1:1,1	59	»	»	20,5	16,6	7,0	4,1

\* Выход газообразных продуктов реакции составляет 70 мол. (0,75 мол. % в пересчете на силан).

2. Разложение хлорбензола в среде водорода. В описанную выше реакционную трубку при 600—650° подавалась смесь хлорбензола и водорода в таком соотношении, при котором концентрация хлорбензола соответствовала концентрации его в опытах по фенилированию дихлорсилана. Продукты реакции конденсировались аналогично п. 1, и по окончании опыта смесь разгонялась на колонке эффективностью 26 т. т. с выделением бензола и хлорбензола (см. табл. 2).

Таблица 2  
Разложение хлорбензола

№ п.п.	Загрузка хлорбензола, г	Скорость подачи водорода, л/час	Скорость подачи азота, л/час	Загрузка гидрида кремния, г	Т-ра опыта, °С	Продолжит. опыта, мин.	Время контакта, сек	Выход жидких продуктов, г	Выход продуктов реакции на взятый хлорбензол, %	
									бенз л	хлорбензол
1	54,0	3,6	—	—	650	132	37	52,0	8,0	80,0
2	48,0	3,6	—	—	650	120	40	46,0	9,0	79,0
3	25,5	—	2,0	3,1	600	66	37	25,0	2,2	89,0

3. Разложение хлорбензола в присутствии силана. Силан получался при взаимодействии триэтоксисилана с металлическим натрием при 80—85° (2) и в токе сухого азота (2 л/час) подавался в реакционную трубку при 600°. Из капельной воронки подавался хлорбензол. Продукты реакции собирали в приемниках, охлаждаемых льдом и смесью ацетона с сухим льдом. Газообразные продукты реакции проходили через 2 ловушки с раствором щелочи. Смесь жидких продуктов реакции разгонялась на колонке эффективностью 26 т. т. с выделением бензола и хлорбензола (см. № 3 табл. 2).



4. Диспропорционирование дихлорсилана. В реакционную трубку при  $650^{\circ}$  в токе сухого азота (4 л/час) подавался дихлорсилан. Продукты реакции конденсировались последовательно в трех ловушках, охлаждаемых соответственно до температур  $-40^{\circ}$ ,  $-80^{\circ}$ ,  $-180^{\circ}$ . Газообразные продукты реакции проходили через 3 ловушки с титрованным раствором щелочи и собирались в газометре.

Таблица 3

Диспропорционирование дихлорсилана

№№ п. п.	Загрузка дихлор- силана, г	Скорость подачи азота, л/час	Темп- ратура, $^{\circ}\text{C}$	Продол- жит. опыта, мин.	Время контак- та сек.	Выход жидких продук- тов, г	Выход продуктов реакции на взятый дихлорсилан, %				
							ди- хлор- силан	три- хлор- силан	четырёх- хлор. кремний	крем- ний	хлористый водород
1	15,6	4	650	60	42	14,9	14,3	11,0	35,7	11,6	1,9
2	39,0	4	650	150	41	36,0*	9,6	23,3	28,0	21,0	5,4

\* Содержание водорода в газообразных продуктах реакции составляет 1% или 0,01 г-мол. на г жидк. дихлорсилана.

Конденсат, собранный при температурах  $-40^{\circ}$  и  $-80^{\circ}$ , ректифицировался и анализировался аналогично описанной выше методике. Продукт, собранный при температуре  $-180^{\circ}$ , обрабатывался водным раствором щелочи, и определялось количество выделившегося водорода (табл. 3).

Поступило  
22 III 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, ДАН, 126, 1009 (1959). <sup>2</sup> С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева, Я. Е. Покровский, ЖТФ, 27, в. 8, 1645 (1957).

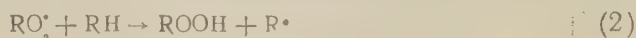
Э. А. БЛЮМБЕРГ, Г. Е. ЗАЙКОВ  
и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

## ОКИСЛЕНИЕ *n*-БУТАНА В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Значительные преимущества жидкофазного окисления *n*-бутана (<sup>1,2</sup>) по сравнению с газофазной реакцией требуют сравнительного изучения механизма процесса в газовой и жидкой фазе в сопоставимых условиях. Согласно высказанной Н. Н. Семеновым (<sup>3</sup>) точке зрения направление процесса окисления углеводородов в газовой фазе в зависимости от температуры и давления определяется конкуренцией радикальных реакций: изомеризации радикала  $RO_2^{\cdot}$  с его последующим мономолекулярным распадом



и бимолекулярной реакцией  $RO_2^{\cdot}$  с исходным углеводородом



При повышении давления в системе увеличивается плотность углеводорода и начинает преобладать реакция (2). Исходя из этих представлений можно было бы предположить, что значительное изменение плотности вещества при переходе от газового состояния к жидкому должно являться основной причиной различий в механизмах окисления. Однако в опубликованной недавно работе (<sup>4</sup>) мы показали, что при окислении этилового спирта переход от жидкофазного процесса к газофазному сопровождается столь резким изменением состава продуктов реакции, что его нельзя объяснить в рамках представлений о конкуренции радикальных реакций. По-видимому, в этом случае определяющую роль играет специфика жидкого состояния спирта, обусловленная, например, наличием межмолекулярных водородных связей. Для неполярных соединений трудно ожидать такого специфического различия между жидким и газовым состоянием вещества, поэтому можно было думать, что различие в составе продуктов окисления бутана в газовой и жидкой фазе, вероятно, должно определяться главным образом величиной плотности бутана в данных условиях.

Окисление бутана проводилось на установке автоклавного типа, описанной в наших предыдущих работах (<sup>2</sup>), со вставным стеклянным стаканом. При жидкофазном окислении в реактор заливалось 100 мл *n*-бутана, который при подогреве до температуры опыта занимал практически весь объем реактора и, следовательно, реакцией в парах над жидкостью можно было пренебречь. При газофазном окислении в реактор заливалось лишь небольшое количество бутана, создававшее давление в системе меньшее, чем упругость его насыщенного пара при данной температуре. Анализ продуктов реакции производился химическими методами и путем хроматографии на бумаге (<sup>5, 6</sup>).

Кинетические кривые расходования бутана и образования продуктов окисления при 145° и давлении 50 атм. приведены на рис. 1. Результаты анализа представлены в молярных процентах бутана, прореагировавшего с образованием данного продукта по отношению к исходному бутану. Из рис. 1 видно, что период индукции процесса в газовой фазе значительно

больше, чем в жидкой, а скорость реакции по окончании периода индукции практически одинакова.

Основными продуктами реакции в обоих случаях являются уксусная кислота, метилэтилкетон и сложные эфиры уксусной кислоты. Однако при переходе к газовой фазе увеличивается относительный выход таких веществ, как метиловый спирт и уксусный альдегид, а также появляются значительные количества окиси углерода и формальдегида, полностью отсутство-

вавших при жидкофазном окислении. Бифункциональные соединения (дикетон, кетоспирт), обнаруживаемые в продуктах жидкофазного окисления бутана, при окислении в газовой фазе полностью исчезают.

Для того чтобы сделать вывод, в какой степени состав продуктов окисления бутана в разных условиях проведения процесса изменяется в соответствии с представлениями о конкуренции радикальных реакций, необходимо сопоставить скорости расходования бутана по двум направлениям реакции радикала  $RO_2$ .

Бимолекулярное взаимодействие  $RO_2$  с бутаном может приводить к образованию гидроперекиси, метилэтилкетона, диацетила, бутилового спирта, уксусной кислоты и ее эфиров. Продуктами мономолекулярного распада  $RO_2$  являются альдегиды, муравьиная кислота, метиловый и этиловый спирт,  $CO$  и  $CO_2$ . Уксусная кислота может образовываться не только по реакции (2), но и путем дальнейшего окисления ацетальдегида, являющегося продуктом реакции (1). Это же относится и к углекислому газу, который может получаться в результате дальнейших превращений продуктов обеих реакций. Оценка доли этих веществ, образующихся по каждому из двух направлений процесса, производилась следующим образом. Вычисляя  $\omega_2$  как сумму максимальных скоростей накопления гидроперекиси, метилэтилкетона, диацетила, ацетатов и бутанола (без уксусной кислоты и  $CO_2$ ), а  $\omega_1$  как сумму скоростей накопления продуктов распада радикала  $RO_2$ ,

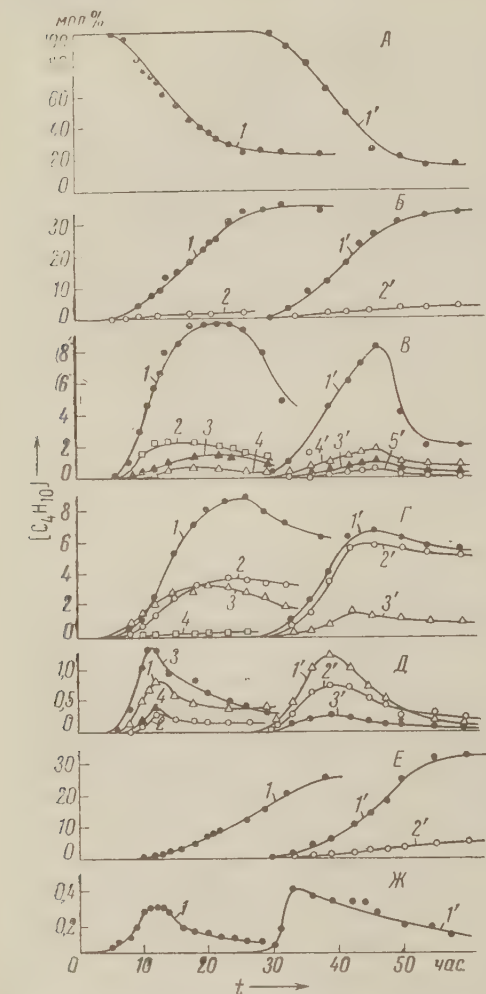


Рис. 1. Кинетические кривые расходования  $n$ -бутана и накопления продуктов окисления при  $145^\circ C$  и давлении 50 атм. в жидкой (цифры без штрихов) и газовой (цифры со штрихами) фазах. А — расход бутана; Б: 1 — уксусная кислота, 2 — муравьиная кислота; В: 1 — метилэтилкетон, 2 — диацетил, 3 — ацетон, 4 — ацетальдегид, 5 — формальдегид; Г: 1 — этилацетат, 2 — метилацетат, 3 — бутилацетат, 4 — ацетат 2-бутанол-3-она; Д: 1 — этанол, 2 — метанол, 3 — бутанол, 4 — 2-бутанол-3-он; Е: 1 —  $CO_2$ , 2 —  $CO$ ; Ж — перекиси

получаем отношение  $\frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2}$  и принимаем, что это отношение определяет и долю уксусной кислоты и  $CO_2$ , образующихся по бимолекулярному пути.

Пользуясь данными табл. 1, в которой приведены величины  $\omega_1$  и  $\omega_2$  для всех продуктов жидкофазного и газофазного окисления бутана, легко

оценить изменение направления процесса при переходе от жидкой фазы к газовой. Для жидкой фазы  $\frac{w_2}{w_1} = 7,8$ , для газовой 1,02, т. е. соотношение скоростей при изменении агрегатного состояния бутана изменяется всего в  $\sim 8$  раз.

Это находится в соответствии с представлениями о конкуренции радикальных реакций, так как в данном случае концентрация бутана изменяется в 6,5 раза (от 0,39 г/см<sup>3</sup> в жидкой фазе до 0,06 г/см<sup>3</sup> в газовой).

Таблица 1

Максимальные скорости накопления продуктов окисления бутана, образующихся по бимолекулярной ( $w_2$ ) и мономолекулярной ( $w_1$ ) реакции радикала  $RO_2^{\cdot}$  при 145°

Продукты реакции	Максимальные скорости образования продуктов реакции в мол. % бутана в час			
	жидкая фаза		газовая фаза	
	$w_2$	$w_1$	$w_2$	$w_1$
Уксусная кислота	1,73	0,22	0,94	0,93
Метилэтилкетон	1,32	—	0,60	—
Диацетил	0,70	—	0,00	—
Метилацетат	0,30	—	0,50	—
Этилацетат	0,85	—	0,50	—
Бутилацетат	0,45	—	0,15	—
Бутанол	0,30	—	0,05	—
Кетоспирт	0,14	—	0,00	—
Гидроперекись	0,15	—	0,15	—
Муравьиная кислота	—	0,10	—	0,20
Ацетон	—	0,10	—	0,15
Ацетальдегид	—	0,05	—	0,40
Формальдегид	—	0,00	—	0,06
Метанол	—	0,10	—	0,14
Этанол	—	0,20	—	0,25
CO	—	0,00	—	0,70
CO <sub>2</sub>	0,45	0,05	1,37	1,33
Итого . . . . .	6,39	0,82	4,26	4,16
$w_2/w_1$	7,8		1,02	

Рассматривая эти результаты совместно с данными, полученными при окислении этилового спирта <sup>(4)</sup>, можно сделать вывод, что различие в механизме жидкофазного и газофазного окисления органических веществ определяется не только внешними параметрами системы, но и специфическими свойствами самого окисляющегося вещества в жидкой фазе. Окисление бутана в этом аспекте представляет собой пример реакции, в которой специфика жидкофазного состояния окисляющегося вещества практически не сказывается, а окисление этилового спирта — пример реакции, механизм которой зависит главным образом от специфических свойств спирта в жидком состоянии.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
30 III 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Эмануэль, ДАН, 110, 245 (1956). <sup>2</sup> Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Сборн. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, 1959, стр. 125. <sup>3</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 131. <sup>4</sup> Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 133, 144 (1960); <sup>5</sup> Г. Е. Заиков, ЖАХ, 15, 104 (1960). <sup>6</sup> Г. Е. Заиков, ЖАХ, 15, 639 (1960).



Ю. Г. БОРОДЬКО и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

# МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Методами спектров комбинационного рассеяния и упругостей пара ранее было показано, что между диметилловым эфиром и  $\text{HCl}$  образуется водородная связь, причем энтальпия образования  $\Delta H = -7,4$  ккал/моль, энтропия  $\Delta S = -28$  э. е. <sup>(1)</sup>.

В настоящей работе изучены спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения системы тетрагидрофуран —  $\text{HCl}$  при различных температурах и концентрациях.

Тетрагидрофуран из известных эфиров имеет наибольший дипольный момент ( $\mu = 1,71$  Д) <sup>(2)</sup>, поэтому можно ожидать образования прочной водородной связи. Спектры комбинационного рассеяния изучались на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической регистрацией. Схема прибора для насыщения тетрагидрофурана газообразным  $\text{HCl}$  и оптическая термостатируемая кювета показаны на рис. 1. Концентрация  $\text{HCl}$  в растворе определялась взвешиванием прибора до и после насыщения. После чего раствор передавливался в оптическую кювету. И.-к. поглощение исследовалось на спектрометре UR-10. Концентрация  $\text{HCl}$  в этом случае определялась прямым титрованием.

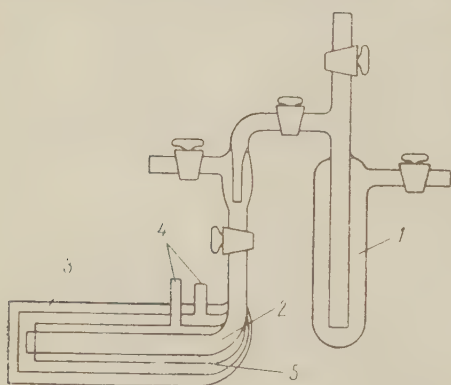
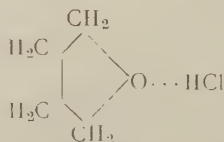


Рис. 1. Общий вид прибора для насыщения тетрагидрофурана хлористым водородом и температурной кюветы. 1 — сосуд для насыщения, 2 — кювета с исследуемой жидкостью, 3 — дьюаровский кожух, 4 — вход и выход для газообразного азота, 5 — направляющая трубка, уменьшающая температурный градиент

Опыты показали, что наиболее чувствительными к межмолекулярному взаимодействию являются симметричное и антисимметричное валентные колебания группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , частоты которых находятся около  $914$  и  $1070$   $\text{см}^{-1}$  соответственно <sup>(3)</sup>. При насыщении хлористым водородом тетрагидрофурана в спектре комбинационного рассеяния последнего наблюдается уменьшение интенсивности линии с частотой  $914$   $\text{см}^{-1}$  и появление новой широкой линии около  $870$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Новую линию следует отнести к симметричному валентному колебанию группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , возмущенному в результате образования молекулярного соединения



Зависимость интегральной интенсивности линии с  $\Delta\nu = 914$   $\text{см}^{-1}$  от концентрации  $\text{HCl}$  показана на рис. 3. По оси ординат отложена величина отноше-

ния интегральных интенсивностей линий  $I$  914  $\text{см}^{-1}/I$  1030  $\text{см}^{-1}$ . Это позволило сравнить результаты, полученные при несколько отличных значениях спектральной ширины щели спектрографа. Линия с  $\Delta\nu = 1030 \text{ см}^{-1}$  выбрана в качестве «внутримолекулярного стандарта», поскольку ее интенсивность и частота малочувствительны к взаимодействию тетрагидрофурана с HCl (см. рис. 2). Зависимость интенсивности линии с  $\Delta\nu = 914 \text{ см}^{-1}$  от температуры показана на рис. 3, из которого видно, что в системе тетрагидрофуран—HCl температурный ход иной, чем у индивидуального тетрагидрофурана. Это объясняется, по-видимому, смещением равновесия в сторону образования комплексов с понижением температуры.

При насыщении тетрагидрофурана хлористым водородом в спектре и.-к. поглощения появляются две новые полосы около 882 и 1052  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к возмущенным в результате образования водородной связи симметричному и антисимметричному валентным колебаниям группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (рис. 4). Увеличение концентрации HCl в растворе тетрагидрофурана (в качестве растворителей использовались *n*-гексан и  $\text{CCl}_4$ ) вызывает увеличение интенсивности низкочастотных компонент и уменьшение высокочастотных.

Повышение температуры от 0 до 50° приводит к обратному эффекту. Все это показывает, что новые полосы относятся к колебаниям группы  $\text{C}-\text{O} \cdots \text{C}$ . В спек-

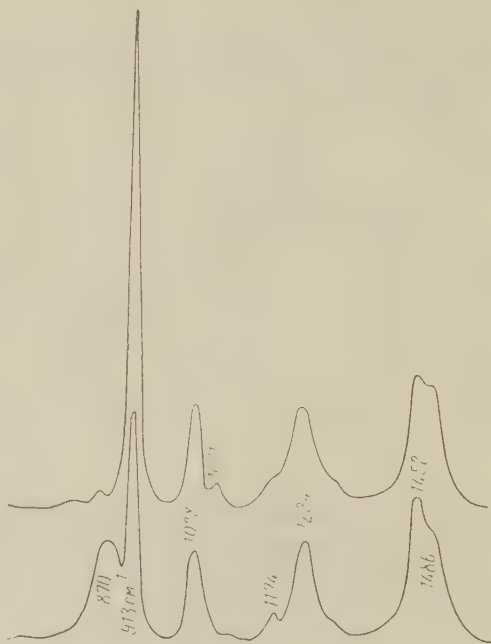


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния тетрагидрофурана

тре наблюдается также полоса поглощения с частотой  $\sim 2360 \text{ см}^{-1}$  и шириной  $\Delta\nu_{1/2} \approx 300 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям молекул HCl, участвующих в образовании молекулярного соединения.

По температурной зависимости интегральной интенсивности полосы с  $\nu = 914 \text{ см}^{-1}$  оценены изменения энтальпии ( $\Delta H$ ), энтропии ( $\Delta S$ ) и свободной энергии ( $\Delta F$ ) при образовании молекулярного соединения тетрагидрофурана с HCl. Они оказались соответственно равными:  $\Delta H = -11,5 \pm 2,5$  ккал/моль,  $\Delta S = -32 \pm 6$  э. е.,  $\Delta F \approx -2$  ккал/моль. Интересно сравнить полученные в настоящей работе результаты с некоторыми известными литературными данными.

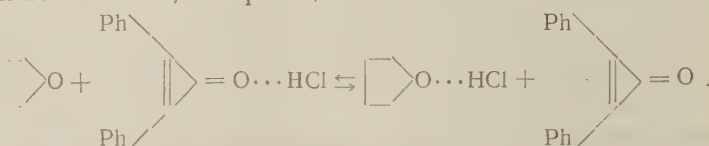
Из табл. 1 видно, что тетрагидрофуран образует наиболее прочную водородную связь с HCl. Вообще, эфиры образуют более прочные водородные связи, чем кетоны. Такой вывод следует из того, что в случае эфиров больше изменение энтальпии, больше смещение частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{H}}$  в сторону низких частот. Укажем, что оценка прочности водородной связи проводится по значению энтальпии. Что касается изменения свободной энергии, то она является другой характеристикой, определяющей константу равновесия, которая зависит не только от энтальпии, но и от энтропии. Тот факт, что с одними и теми же молекулами эфиры образуют более прочные водородные связи, чем кетоны, не может быть объяснен различием в диполь-дипольном взаимодействии (поскольку  $\mu_{\text{эф}} < \mu_{\text{кет}}$ ).

Из табл. 1 видно, что тетрагидрофуран образует наиболее прочную водородную связь с HCl. Вообще, эфиры образуют более прочные водородные связи, чем кетоны. Такой вывод следует из того, что в случае эфиров больше изменение энтальпии, больше смещение частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{H}}$  в сторону низких частот. Укажем, что оценка прочности водородной связи проводится по значению энтальпии. Что касается изменения свободной энергии, то она является другой характеристикой, определяющей константу равновесия, которая зависит не только от энтальпии, но и от энтропии. Тот факт, что с одними и теми же молекулами эфиры образуют более прочные водородные связи, чем кетоны, не может быть объяснен различием в диполь-дипольном взаимодействии (поскольку  $\mu_{\text{эф}} < \mu_{\text{кет}}$ ).

Системы	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta \nu_{\text{X-H}}$ , см <sup>-1</sup>	$\mu$ , Д	$I$ , эв
Ацетон + хлороформ <sup>(4)</sup>	-4,2		2,7	9,69
+ хлороформ <sup>(6)</sup>	-2,5			
+ хлороформ <sup>(9)</sup>	-3,3			
+ хлороформ <sup>(7)</sup>	-2,7			
- дейтеро-хлороформ <sup>(11)</sup>		$\nu_1 - \nu_{\text{CD}} = 0$		
пиррол <sup>(8)</sup>		$\nu_0 - \nu_{\text{NH}} = -140$		
+ фенол <sup>(8)</sup>		$\nu_0 - \nu_{\text{OH}} = -200$		
Ацетилхлорид + HCl <sup>(10)</sup>		$\nu_0 - \nu_{\text{HCl}} = -80$	2,40	
Дифенилциклопропенон + HCl <sup>(11)</sup>	-6,0	$\nu_0 - \nu_{\text{HCl}} = -106$	5,08	
Тетрагидрофуран + HCl	-11,5	$\nu_0 - \nu_{\text{HCl}} = -526$	1,71	
Диметиловый эфир + HCl <sup>(1)</sup>	-7,4	$\nu_0 - \nu_{\text{HCl}} = -486$	1,29	10
Диэтиловый эфир + HCl <sup>(12)</sup>		$\nu_0 - \nu_{\text{HCl}} = -435$	1,16	9,53
+ пиррол <sup>(8)</sup>		$\nu_0 - \nu_{\text{NH}} = -178$		
+ фенол <sup>(8)</sup>		$\nu_0 - \nu_{\text{OH}} = -310$		
+ хлороформ <sup>(13)</sup>	-6,02			
+ хлороформ <sup>(14)</sup>	-6,0			
+ хлороформ <sup>(15)</sup>	-(6±7)			
+ дейтеро-хлоро- форм <sup>(8)</sup>		$\nu_1 - \nu_{\text{CD}} = -10$		

Примечание.  $\nu_0$  — частота колебаний в газе,  $\nu_1$  — в индивидуальном веществе,  $\nu$  — в растворе.

Наши опыты показывают, что реакция



идет слева направо. Это с очевидностью показывает, что образование водородной связи с эфиром, имеющим момент 1,71 Д, предпочтительнее образования водородной связи с кетоном, момент которого 5,08 Д <sup>(11)</sup>. Отметим, что

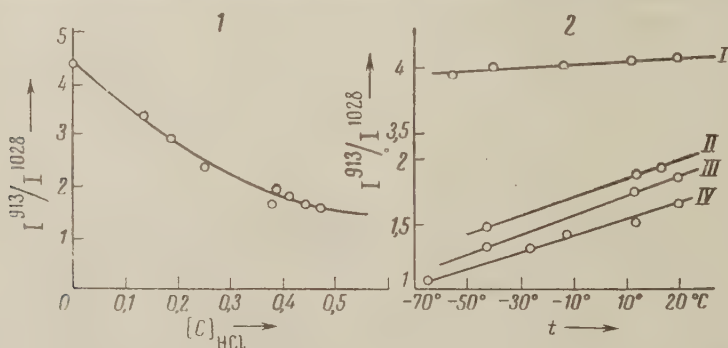
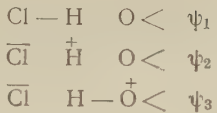


Рис. 3. Зависимость отношения интегральных интенсивностей  $I_{913}/I_{1028}$  линий комбинационного рассеяния тетрагидрофурана от концентрации (в мольных долях) хлористого водорода (1) и температуры (2). I — индивидуальный тетрагидрофуран, II — тетрагидрофуран + HCl,  $C_{\text{HCl}} = 0,37$ , III —  $C_{\text{HCl}} = 0,38$ , IV —  $C_{\text{HCl}} = 0,44$

хотя в этой реакции энтропия убывает, она все же сильно смещена направо, очевидно, за счет понижения энтальпии. Потенциалы ионизации, отражающие в некоторой степени донорные свойства, у эфиров и кетонов очень близки между собой, например, у ацетона 9,69 эв, у диметилового эфира 10 эв <sup>(16)</sup>. Объяснение различия, очевидно, следует искать в квантовой природе водородной связи.

Теории водородной связи посвящено много работ. Квантово-химическое рассмотрение этого вопроса принадлежит Коулсону и Даниэльсону <sup>(17)</sup>. Наряду с обычной ковалентной связью ( $\psi_1$ ), ионной составляющей ( $\psi_2$ )

учитывается оксониевая структура ( $\psi_3$ ),



так что полная волновая функция имеет вид  $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3$ . В обычной длинной водородной связи, когда водород далеко отстоит от кислорода, вес структуры  $\psi_3$  невелик. Он составляет лишь несколько процентов. Таким образом получается результат, который и является наиболее естественным: обычная водородная связь в основном обусловлена вандерваальсовым взаимодействием. Коулсон и Даниэльсон показали, что в случае тетраэдрических  $sp^3$ -орбит, вес оксониевого состояния больше, чем при использовании чистых  $p$ -орбит. Это объясняется большим значением интеграла перекрывания.

Мы полагаем, что различие между эфирами и кетонами связано с весом оксониевой структуры, которая рассматривается как ковалентная составляющая водородной связи. При образовании водородной связи определяющую роль играет не только полярность, но и гибридизация атома кислорода.

Однако в случае однотипных соединений молекулы с большим дипольным моментом дают более прочные водородные связи, как это видно из сравнения тетрагидрофурана ( $\mu = 1,71$  Д,  $\Delta H = -11,5$  ккал/моль) и диметилового эфира ( $\mu = 1,29$  Д,  $\Delta H = -7,4$  ккал/моль). Авторы некоторых теоретических работ приходят к выводу, что карбонильный кислород должен образовывать более прочные водородные связи, чем эфирный (<sup>18</sup>). Но этот вывод противоречит эксперименту.

В заключение отметим, что для объяснения отличия прочности водородных связей, образуемых кетонами и эфирами, было бы интересно знать энергию их сродства к протону.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 IV 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Р. Гантмахер, М. В. Волькенштейн, Я. К. Сыркин, ЖФХ, **14**, 569 (1940); А. Т. Гладышев, Я. К. Сыркин, ДАН, **20**, 145 (1938). <sup>2</sup> C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3230 (1932). <sup>3</sup> K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz, Zs. phys. Chem., **B 45**, 249 (1940); G. M. Barrow, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1175 (1953). <sup>4</sup> E. A. Moelwyn-Hughes, A. Sherman, J. Chem. Soc., 1936, 101. <sup>5</sup> G. C. Pimentel, C. M. Huggins, J. Chem. Phys., **23**, № 7, 244 (1955). <sup>6</sup> Ю. Г. Бородюк, Я. К. Сыркин, ДАН, **131**, № 4, 868 (1960). <sup>7</sup> A. Campbell, E. Kartzmarke, Canad. J. Chem., **38**, № 5, 652 (1960). <sup>8</sup> C. M. Huggins, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **23**, № 5, 896 (1958); R. Lord, J. Nolin, H. Stidham, J. Am. Chem. Soc., **77**, 8, 1365 (1955). <sup>9</sup> L. J. Belamy, H. E. Hallam, R. L. Williams, Trans. Farad. Soc., **54**, 428, 1120 (1958). <sup>10</sup> W. West, P. Arthur, J. Chem. Phys., **2**, 215 (1934); **5**, 10 (1937). <sup>11</sup> Ю. Г. Бородюк, Я. К. Сыркин, ДАН, **136**, № 6, 1335 (1961). <sup>12</sup> W. Gordy, P. C. Marglin, J. Chem. Phys., **7**, 99 (1939). <sup>13</sup> J. D. Lambert, Discus. Farad. Soc., **15**, 226 (1953). <sup>14</sup> McLeod, Trans. Farad. Soc., **30**, 482 (1934). <sup>15</sup> D. P. Earg, S. Glasstone, J. Chem. Soc., 1935, 1709. <sup>16</sup> K. Watanabe, J. Chem. Phys., **26**, № 3, 42 (1957). <sup>17</sup> C. A. Coulson, U. Danielsson, Arkiv Fysik, **8**, 25, 245 (1954). <sup>18</sup> W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **23**, № 1, 26 (1955); Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **57**, № 2, 242 (1955).

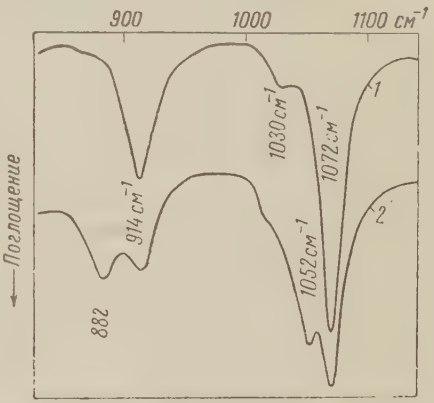
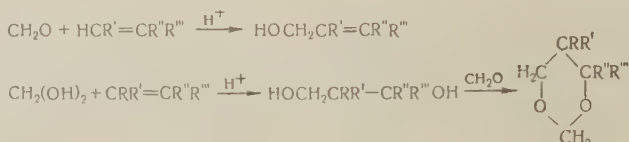


Рис. 4. И.-к. спектр поглощения тетрагидрофурана в растворе  $\text{CCl}_4$  (1) ( $C_{\text{ТГФ}} = 0,77$  моль/л,  $t = 25^\circ$ ) и и.-к. спектр поглощения системы тетрагидрофуран +  $\text{HCl}$  (2) ( $C_{\text{ТГФ}} = 0,77$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 0,54$  моль/л,  $t = 25^\circ$ )



Б. Л. ДЯТКИН, Е. П. МОЧАЛИНА и академик И. Л. КНУНЯНЦ  
КОНДЕНСАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ПЕРФТОРОЛЕФИНАМИ —  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ, ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ И  
ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНОМ

Следствием электрофильного характера двойной связи фторолефинов является, как известно, исключительная легкость их реакций с различными нуклеофильными реагентами — спиртами, меркаптанами, аминами, магниейорганическими соединениями и др. В то же время типичные для углеводородных олефинов реакции с электрофильными реагентами сильно затруднены и поэтому исследованы в значительно меньшей степени. К таким реакциям, в частности, относится конденсация с формальдегидом в присутствии сильных кислот, которая, в случае обычных олефинов, приводит либо к непредельным спиртам, либо к 1,3-гликолам или их производным — мета-диоксанам (реакция Принса):



Если  $\text{R}''$  и  $\text{R}'''$  — галоиды, то образуются  $\beta$ -оксикислоты или их производные, например <sup>(1)</sup>:



В 1949 г. Коффман, Рааш и др. осуществили конденсацию формальдегида с тетрафторэтиленом в присутствии 80%-й серной кислоты и получили с небольшим выходом  $\alpha,\alpha$ -дифторгидракриловую кислоту, выделенную в виде ее этилового эфира <sup>(2,3)</sup>. В 1952 г. Мак-Би и др. повторили эту реакцию и получили этиловый эфир  $\alpha,\alpha$ -дифторгидракриловой кислоты с выходом 20% <sup>(4)</sup>.

На примере 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтилена нами было установлено, что в этом случае весьма эффективными катализаторами реакции Принса являются хлорсульфоновая и фторсульфоновая кислоты, в то время как в присутствии серной кислоты различных концентраций реакция осуществляется на быть не могла <sup>(5)</sup>. Представлялось интересным дальнейшее изучение указанных катализаторов и применение их для распространения реакции Принса на ряд других фторзамещенных олефинов. В настоящей работе нами сообщаются результаты по исследованию взаимодействия формальдегида с тетрафторэтиленом, гексафторпропиленом и трифторхлорэтиленом в присутствии хлорсульфоновой кислоты.

Как оказалось, при нагревании смеси тетрафторэтилена, параформальдегида и хлорсульфоновой кислоты до 100° происходит конденсация по общей схеме реакции Принса с образованием  $\alpha,\alpha$ -дифторгидракриловой кислоты, выделенной в виде ее этилового эфира. Выход последнего составлял 62,6%, что явилось совершенно очевидным подтверждением факта большей активности хлорсульфоновой кислоты по сравнению с серной.

Конденсация параформальдегида с гексафторпропиленом в присутствии хлорсульфоновой кислоты при 130—150° приводит, с выходом 41%, к  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -трифторметилгидракриловой кислоте:



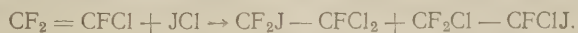
Образование этого соединения находится в соответствии с поляризацией двойной связи в гексафторпропилене  $\overset{\delta+}{\text{CF}_2} = \overset{\delta-}{\text{CF}} - \text{CF}_3$ .

Двойная связь трифторхлорэтилена  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  поляризована таким образом, что частичный отрицательный заряд находится на атоме углерода  $\text{CFCl}$ -группы. Эта поляризация доказана многочисленными реакциями нуклеофильного присоединения к  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ , в результате которых в конечном счете образуются производные только фторхлоруксусной кислоты (<sup>6-8</sup>). Следовало ожидать, таким образом, что конденсация формальдегида с трифторхлорэтиленом приведет к  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -хлоргидракриловой кислоте:



Эта кислота в виде этилового эфира действительно была выделена с выходом 19,8% от теории. Однако наряду с этим с выходом 30,5% был получен этиловый эфир  $\alpha, \alpha$ -дифторгидракриловой кислоты, образование которого нельзя объяснить иначе, как результат электрофильной атаки на  $\text{CF}_2$ -группу, т. е. на атом углерода менее отрицательно поляризованный, нежели атом углерода  $\text{CFCl}$ -группировки трифторхлорэтилена.

Ранее Кнунянц, Шокина и Ли наблюдали явление двойственной ориентации в реакции присоединения хлористого йода к трифторхлорэтилену (<sup>9</sup>):



Однако остается неизвестным, осуществляется ли эта реакция по ионному или радикальному механизму. В случае же конденсации с формальдегидом ориентация, противоположная полярности, наблюдается для явно ионного процесса — реакции электрофильного присоединения по кратной связи. По-видимому, это явление может найти свое объяснение в конкуренции полярного и стерического факторов. Эффективный радиус F равен 1,25 Å, Cl 1,58 Å; таким образом, направление реакции, соответствующее полярности, встречает большее пространственное затруднение. Между тем для реакций нуклеофильного присоединения к трифторхлорэтилену действие полярного и пространственного факторов совпадает, и поэтому ориентация в этих реакциях должна быть и является строго однозначной.

### Экспериментальная часть

Конденсация формальдегида с тетрафторэтиленом. Этиловый эфир  $\alpha, \alpha$ -дифторгидракриловой кислоты. В стальной автоклав емкостью 250 мл поместили 14,5 г (0,48 моля) параформальдегида и 140 г (1,2 моля) хлорсульфоновой кислоты. После эвакуирования и охлаждения жидким азотом в автоклав сконденсировали 35 г (0,35 моля) тетрафторэтилена, после чего смесь при 100° встряхивали в течение 7 час. По охлаждении реакционную массу вылили на 100 г льда. Органический слой отделили и обработали раствором соды до прекращения выделения углекислого газа. Нерастворившееся в соде вещество извлекли эфиром и отбросили, а водную часть объединили с отделенным ранее водным слоем (реакция среды сильно кислая) и непрерывно экстрагировали эфиром в течение нескольких часов. Эфирный экстракт высушили сульфатом магния, эфир отгнали (под конец — в вакууме). Полученную  $\alpha, \alpha$ -дифторгидракриловую кислоту этерифицировали этиловым спиртом в присутствии каталитического количества фторсульфоновой кислоты, с азеотропной отгонкой воды с дихлорэтаном. Получили 33,8 г (62,6%)

этилового эфира  $\alpha, \alpha$ -дифторгидракриловой кислоты с т. кип.  $66-69^\circ$  при 6 мм рт. ст. Повторной перегонкой получили вещество с т. кип.  $69,5$  при 7 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,3840,  $d_4^{20}$  1,2612.  $MR$  найдено 28,57; вычислено для  $C_5H_8F_2O_3$  28,75. Литературные данные (<sup>3</sup>): т. кип.  $58-61^\circ$  при 6 мм рт. ст.  $181^\circ$  при 760 мм рт. ст.,  $n_D^{25}$  1,3830. Число  $N_{акт}$  найдено 1,02; 1,03; вычислено для  $C_5H_8F_2O_3$  1,00.

Амид  $\alpha, \alpha$ -дифторгидракриловой кислоты получили обработкой эфира водно-спиртовым раствором аммиака. Т. пл.  $98-99^\circ$  (из воды).

Найдено %: C 28,56; 28,63; H 3,97; 4,00; F 31,39; 31,30; N 10,70; 10,70  
 $C_4H_5F_2NO_2$ . Вычислено %: C 28,81; H 4,02; F 30,38; N 10,20

Конденсация формальдегида с гексафторпропиленом.  $\alpha$ -Трифторметил- $\alpha$ -фторгидракриловая кислота. Смесь 28 г (0,186 моля) гексафторпропилена, 10,7 г (0,36 моля) параформальдегида и 75 г (0,64 моля) хлорсульфоновой кислоты встряхивали в стальном автоклаве емкостью 250 мл при  $140-150^\circ$  в течение 7 час. По охлаждении непрореагировавший перфторпропилен (11 г) отогнали, реакционную массу прилили к смеси 150 г хлористого калия и 100 мл конц. соляной кислоты; полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 4 час. По охлаждении до комнатной температуры осадок отфильтровали и промыли водой. Фильтрат непрерывно экстрагировали эфиром в течение нескольких часов, экстракт высушили сульфатом магния, эфир отогнали (под конец в вакууме). К остатку при охлаждении добавили немного сухого бензола. Получили 8,4 г (41,3% на вступивший в реакцию перфторпропилен)  $\alpha$ -трифторметил- $\alpha$ -фторгидракриловой кислоты, т. пл.  $107-108^\circ$  (из бензола). Эквивалент нейтрализации найден 174,3; 178,1; вычислен для  $C_4H_4F_4O_3$  176,1.

Найдено %: C 27,46; 27,21; H 2,25; 2,44; F 43,50; 43,10  
 $C_4H_4F_4O_3$ . Вычислено %: C 27,28; H 2,28 F 43,20

Анилиновая соль, т. пл.  $164-165^\circ$  (из смеси бензол — спирт).

Найдено %: N 5,26; 5,35  
 $C_{10}H_{11}F_4O_3N$ . Вычислено %: N 5,20

Этиловый эфир  $\alpha$ -трифторметил- $\alpha$ -фторгидракриловой кислоты получили с выходом 61% этерификацией кислоты этанолом в присутствии эфирата трехфтористого бора. Т. кип.  $76,5-77^\circ$  при 11 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,3650,  $d_4^{20}$  1,3590.  $MR$  найдено 33,55; вычислено 33,64.

Найдено %: C 35,17; 35,21; H 3,93; 3,81  
 $C_6H_8F_4O_3$ . Вычислено %: C 35,31; H 3,95

Амид  $\alpha$ -трифторметил- $\alpha$ -фторгидракриловой кислоты получили из этилового эфира действием водно-спиртового раствора аммиака. Т. пл.  $117-118^\circ$  (из бензола).

Найдено %: F 42,72; 43,04; N 8,44; 8,32  
 $C_4H_5F_4O_2N$ . Вычислено %: F 43,44; N 8,00

Конденсация формальдегида с трифторхлорэтиленом. Смесь 45 г (0,39 моля) трифторхлорэтилена, 14,2 (0,48 моля) параформальдегида и 148 г (1,27 моля) хлорсульфоновой кислоты встряхивали при  $120-130^\circ$  в течение 7 час. По охлаждении реакционную массу обработали как в случае тетрафторэтилена. В результате фракционирования получили:

1. Этиловый эфир  $\alpha, \alpha$ -дифторгидракриловой кислоты. 18,2 г (30,5%) т. кип.  $64-64,5^\circ$  при 5 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,3862. Из эфира получили амид

$\alpha,\alpha$ -дифторгидракриловой кислоты с температурой плавления и температурой плавления смешанной пробы с заведомым образцом 98—99°.

2. Этиловый эфир  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -хлоргидракриловой кислоты. 13 г (19,8%), т. кип. 82° при 6 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4249,  $d_4^{20}$  1,3032.  $MR$  найдено 33,47; вычислено 33,48.

Найдено %: С 35,41; 35,52; Н 4,78; 4,78; F 11,59; 11,91  
 $C_5H_8FCIO_3$ . Вычислено %: С 35,22; Н 4,73; F 11,14

Амид  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -хлоргидракриловой кислоты получили из этилового эфира действием водно-спиртового раствора аммиака. Т. пл. 101—102° (из дихлорэтана).

Найдено %: С 25,57; 25,52; Н 3,80; 3,70; F 14,31; 14,72  
 $C_3H_5FCINO_2$ . Вычислено %: С 25,46; Н 3,56; F 13,43

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
23 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Prins, Rec. trav. chim., **51**, 469 (1932). <sup>2</sup> M. S. Raasch, Ам. пат. 2452791. <sup>3</sup> D. D. Coffman, M. S. Raasch et al., J. Org. Chem., **14**, 747 (1949). <sup>4</sup> E. T. McBee, W. F. Marzluff, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., **74**, 444 (1952). <sup>5</sup> И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Менделеева, **6**, 114 (1961). <sup>6</sup> R. Prueff, T. Barr et al., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3646 (1950). <sup>7</sup> W. Miller, E. Fager, P. Criswold, J. Am. Chem. Soc., **70**, 431 (1948). <sup>8</sup> J. Park, D. Vail et al., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1550 (1948). <sup>9</sup> И. Л. Кнунянц, Ли Ч жи-юань, В. В. Шокина, ДАН, **136**, 611 (1961).



Л. Г. КРОЛИК и В. О. ЛУКАШЕВИЧ

«ТЕРМИЧЕСКАЯ» ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРАЗСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 14 II 1961)

На основании более ранних работ <sup>(1)</sup> можно было предполагать, что гидразосоединения при нагревании в инертной среде разрушаются, образуя исключительно продукты диспропорционирования. Несколько позднее Виланд <sup>(2)</sup> показал, что в случаях 4-метил-, 4-метил-4'-метокси- и 4-метил-4'-хлоргидразобензола необходимо считаться также с соответствующими соединениями. По нашим данным <sup>(3)</sup>, гидразосоединения ряда нафталина, в особенности 2,2'-гидразонафталин, при умеренном нагревании (100°) в инертных растворителях образуют главным образом продукты перегруппировки. Наконец, эти продукты были установлены качественно после двадцатисуточного нагревания (150°) гидразобензола и 2,2'-диметилгидразобензола <sup>(4)</sup>.

Таблица 1

№ опыта	Гидразосоединение	Т-ра, °С	Продолжительность, нагревания, час.	Получено, процент от теории				Сумма всех веществ, % теории
				о-семи-дины	п-семи-дины	анилины	азосоединения	
1	Гидразобензол	140—145	120	16,7	12,5	31,5	33,4	94,1
2	2,2'-Диметилгидразобензол	140—145	120	8,3	13,1	36,0	38,0	95,4
3	4-Метилгидразобензол	140—145	116	18,6	8,1	33,5	35,6	95,8
4	4,4'-Диметилгидразобензол	140—145	100	15,5	—	38,0	38,2	91,7
5	4-Хлоргидразобензол	140—145	20	—	—	45,2	47,5	92,7
6	4-Бромгидразобензол	110	16	—	—	46,5	50,3	96,8
7	2,2'-Диметоксигидразобензол	120—125	26	16,0	9,2	28,5	40,2	93,9

Таблица 2

№ опыта	Гидразонафталин	Т-ра, °С	Растворитель	Получено, процент от теории							Сумма всех веществ, % теории
				о-диамины	имины	п-диамины	о-семи-дины	п-семи-дины	нафтил-амины	азосоединения	
1	1,1'	85	абс. спирт	4,4	26,1	26,1	6,9	7,0	12,7	8,5	91,7
2	1,1'	100	бензол	6,6	8,5	1,0	9,4	18,4	23,5	23,0	90,4
3	1,1'	145	—	4,7	10,2	1,5	13,6	23,2	19,6	19,2	91,0
4	2,2'	100	абс. спирт	74,9	18,5	—	—	—	—	—	93,4
5	2,2'	160	бензол	70,0	23,0	—	—	—	—	—	93,0
6	2,2'	140	—	65,1	28,8	—	—	—	—	—	93,9
7	1,2'	100	абс. спирт	30,4	56,4	—	—	—	1,0	1,5	89,3
8	1,2'	145	—	29,0	38,0	—	—	12,2	4,2	5,0	88,4

В настоящее время можно сообщить более подробно о результатах превращений ряда гидразосоединений при нагревании. Оптимальные условия реакции для отдельных представителей далеко не одинаковы: так, например, гидразобензол и 2,2'-диметилгидразобензол полностью разрушаются через 120 час. при 140—145°, причем баланс веществ реакции доходит до 95% теории; при повышении температуры до 150° наблюдается некоторое осмоление реакционной смеси. Для 4,4'-дихлор- или 4-бромгидразобензола необходимы более мягкие условия, так как при 140° масса быстро чернеет и спекается. Для полноты разложения гидразосоединений ряда нафталина в интервале 140—150° требуется всего лишь несколько минут.

Результаты превращений ряда гидразосоединений при нагревании сведены в табл. 1 и 2.

Испытанные соединения можно разбить на три группы. Во-первых, гидразосоединения, образующие почти исключительно продукты диспропорционирования; количества семидинов в этих случаях не достигают 1% теории; сюда относятся 4-хлор-, 4,4'-дихлор- и 4-бромгидразобензол.

Ко второй группе принадлежит большинство гидразосоединений бензольного ряда; количество продуктов перегруппировки превышает иногда 25% теории. Это *o*- и *n*-семидины\*, с преобладанием в отдельных случаях того или иного изомера. Интересно, что при перегруппировке 4-метилгидразобензола получается не только 2-амино-5-метилдифениламин, но и второй возможный *o*-семидин- (2-амино-4'-метилдифениламин), который не наблюдался Якобсоном<sup>(5)</sup> в процессе кислотной перегруппировки. Бензидин и дифенилины могут находиться только в ничтожно малых количествах.

Третью группу составляют гидразосоединения ряда нафталина. Наиболее сложно протекает перегруппировка 1,1-гидразонафталина. Очень значительная часть гидразосоединения подвергается диспропорционированию, но кроме 1,1'-азонафталина и  $\alpha$ -нафтиламина установлены количественно следующие вещества: 1) 1,1'-диамино-2,2'-динафтил, 2) отвечающее ему карбазольное производное 2,2'-динафто-1,1'-имин, 3) 4,4'-диамино-1,1'-динафтил, 4) 1-амино-2,1'-динафтиламин, 5) 4-амино-1,1'-динафтиламин. Положение еще более осложняется, если принять во внимание, что перегруппировка в спирте (опыт № 1), напоминая по результатам обычный процесс под действием кислот, резко отличается от перегруппировки в бензоле (опыт № 2) или без растворителя (опыт № 3): в то время как в спирте получаются главным образом диамины и отвечающий 1,1'-диамину, 2,2'-динафто-1,1'-имин, в бензоле и без растворителя преобладают семидины.

Продукты перегруппировки 1,2'-гидразонафталина отвечают только смешанному гидразосоединению. В спиртовой среде получается *o*-диамин и в подавляющем количестве (56,4%) соответствующее карбазольное производное; без растворителя образуется также 4-амино-1,2'-динафтиламин. Диспропорционирование незначительно. Наиболее однообразно поведение 2,2'-гидразонафталина при нагревании, где вне зависимости от условий получается только *o*-диамин (75—65%) и 1,1'-динафто-2,2'-имин (18,5—28,8%). Удается доказать, что 2,2'-гидразонафталин способен перегруппировываться даже при комнатной температуре: после стояния в течение около года под свежeproкипяченным этиловым спиртом, заполнявшим весь прибор, очень мелкие кристаллы гидразосоединения полностью разрушились. После отделения кристаллического азосоединения и обработки спиртового раствора большими количествами окиси ртути (для окисления возможного гидразосоединения) выделено около 16% теории чистого 2,2'-диамино-1,1'-динафтила; количество 2,2'-азонафталина 76% теории.

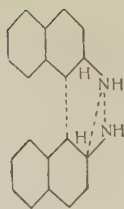
Таким образом, в результате распада гидразосоединений при нагревании получаются, во-первых, азосоединения и анилины; это продукты межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции:



Вторая группа веществ — орто- и пара-семидины. Образование этих соединений можно представить себе как результат взаимодействия радикалов, возникающих при разрыве связи N—N гидразосоединения<sup>(4)</sup>, при условиях, не противоречащих принятым представлениям о перегруппировке, как о процессе внутримолекулярном.

Третья группа — вещества с новыми C—C и C—N-связями — диамины и динафтоимины. Очень важно, что все три изомерные динафтоимины, образующиеся иногда в больших количествах, не могут получиться из готовых диаминодинафтилов, так как для этого требуются более жесткие условия; это надлежащим образом проверено на всех трех изомерах. Следовательно, они образуются в момент перегруппировки. В качестве промежуточного состояния мыслимо, например, такое:

\* Понятно, что в опыте № 4 (табл. 1) получается только *o*-семидин.



когда связь между атомами азота окончательно не нарушилась и окончательно не установились новые связи.

В заключение можно отметить, что термическая перегруппировка имеет много общего с кислотной перегруппировкой гидразосоединений; но в то время как в первом случае молекула гидразосоединения приобретает необходимую лабильность при нагревании, во втором случае для осуществления перегруппировки требуется присоединение одного протона, после чего монопротонированное <sup>(6)</sup> гидразосоединение способно подвергнуться превращениям в трех указанных направлениях.

### Экспериментальная часть

Гидразосоединения бензольного ряда. Около 0,02 моля гидразосоединения нагревали в запаянной трубке под азотом, после чего содержимое трубки извлекали эфиром или смесью эфира с петролейным эфиром и встряхивали с разбавленной серной кислотой (1,1—1,2 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 30—50 мл воды). Анилин-сульфаты, за исключением сульфатов *n*-хлор- и *n*-броманилина, оставались в растворах, а *n*-семидинсульфаты выкристаллизовывались. Для очистки их переосаждают или превращают в основания, получая почти чистые вещества. При определении выходов *n*-семидинов учитывают их растворимость в условиях выделения. В 100 мл воды, подкисленной 4—5 каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при 0° растворяется около 0,03—0,04 г 4-аминодифениламина; около 0,16 г 4-амино-5,2'-диметилдифениламина; 0,5—0,6 г 4-амино-5,2'-диметоксидифениламина (т. пл. этого основания 108°); растворимость 4-амино-4'-метилдифениламинсульфата незначительна. Основные количества *o*-семидинов находятся в эфирных растворах вместе с азосоединениями, небольшая часть — в водно-кислотных растворах вместе с анилинами, откуда они могут быть полностью извлечены эфиром, после чего *o*-семидины снова превращаются в соли при встряхивании эфирных растворов с соляной кислотой; в случае 2-аминодифениламина достаточно 10% соляная кислота, но для 2-амино-4'-метил- или 2-амино-5,4'-диметилдифениламина следует применять 20—25% кислоту. Анилины, как обычно <sup>(7)</sup>, повторно дистиллируются с парами воды и определяются диазотированием. Следует отметить, что ни бензидинов, ни дифенилинов не найдено: их не удается обнаружить ни вместе с *n*-семидинами (пользуясь очень малой растворимостью дибензоилбензидинов, например, в ацетоне), ни в остатках после отгонки с паром анилинов <sup>(8)</sup>.

1,1'-Гидразонафталин. 1) 0,0025 моля в 10 мл абс. спирта нагревали 3 часа. После удаления спирта в вакууме остаток растворяли в бензоле, добавляли эфир и встряхивали с 0,5 *N*  $\text{HCl}$  (40 мл). Осадок хлоргидратов 4,4'-диамина и *n*-семидина отделяли и превращали в основания обработкой небольшим избытком  $\text{NaOH}$  в водном (85%) метиловом спирте, причем почти чистый 4,4'-диамино-1,1'-динафтил полностью выпадал. При разбавлении раствора водой выделялся осадок, который обрабатывали бензоилхлоридом в присутствии соды, отфильтровывали и промывали эфиром, получая почти чистый бензоил-*n*-семидин со следами дибензоил-4,4'-диамина (нерастворим в ацетоне).  $\alpha$ -Нафтиламин в солянокислом растворе определялся диазотированием. Бензольно-эфирный раствор встряхивали с 30% серной кислотой (10—15 мл), получая, при наличии *o*-семидина, нерастворимый сульфат, который при обработке щелочью превращался в чистый 1-амино-2,1'-динафтиламин. Серноокислотный раствор разбавляли водой и



нейтрализовали, выделяя 1,1'-диамино-2,2'-динафтил. Бензольно-эфирный раствор упаривали, кипятили с метиловым спиртом (8—10 мл), охлаждали и отделяли раствор имина от азосоединения. По удалении спирта оставался имин, загрязненный примесью азосоединения, которое удалялось при повторной обработке имина кипящим петролейным эфиром; 1,1'-азонафталин для очистки перекристаллизовывали из этилового спирта.

2) 0,0042 моля нагревали 6 час. в 40 мл бензола. Обработка сходна с предыдущей, но разница в результатах очень велика: количество 4,4'-диамина незначительно, но зато сильно возрастают количества *o*- и *n*-семидинов.

3) 0,0025 моля нагревали в запаянной трубке: через 2—3 мин. гидразосоединение начинает плавиться, масса краснеет, вспучивается и быстро оседает на дно трубки. По вскрытии трубки ее растворяли в бензоле и обрабатывали по-предыдущему.

1,2'-Гидразонафталин \*. 1) 0,0031 моля в 10 мл абс. спирта нагревали 3 часа при 100°. По удалении спирта обработано 10 мл бензола и нерастворившаяся часть промыта петролейным эфиром; остаток — чистый 1,2'-динафто-2,1'-имин. Раствор в углеводородах встряхивали сперва с 0,5 *N* (40 мл), а затем с 2,0 *N* HCl (15 мл). Небольшие смолистые осадки не дают реакции ни на пара-, ни на орто-семидин. Первый раствор подщелачивали содой и обрабатывали бензоилхлоридом; после промывания эфиром на фильтре оставался почти чистый дибензоил-*o*-диаминодинафтил. По испарении эфира получался небольшой осадок, плавящийся в интервале 100—110° (дибензоильные производные  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламина). При подщелачивании раствора в 2,0 *N* HCl выпадал *o*-диамин. Раствор в углеводородах встряхивали для очистки с 4,0 *N* HCl, промывали водой, испаряли растворитель и остаток кипятили со смесью бензола с петролейным эфиром в отношении 1 : 2 (10 мл); в осадке — чистый имин.

2) 0,0031 моля гидразосоединения нагревали в запаянной трубке под азотом 5 мин. Массу растворяли в бензоле и поступали в общем по-предыдущему. При встряхивании с 0,5 *N* HCl здесь выпадает осадок 4-амино-1,2'-динафтиламинхлоргидрата.

2,2'-Гидразонафталин \*. 1) 0,0035 моля в 20 мл. абс. спирта нагревали 3 часа. В осадке — чистый *o*-диамин, который промывали петролейным эфиром. Растворитель удаляли, остаток растворяли в эфире, встряхивали с 3 *N* HCl и подщелачивали, выделяя добавочное количество чистого *o*-диамина. В эфирном растворе содержится 1,1'-динафто-2,2'-имин, загрязненный 2,2'-азонафталином; вещество легко разделяется с помощью метилового спирта, в котором азосоединение мало растворимо.

2) 0,0035 моля в 50 мл бензола нагревали 3 часа. Разделение веществ реакции сходно с описанным в опыте № 1.

3) 0,0054 моля гидразосоединения нагревали 5 мин. в запаянной трубке; стекловидную массу выщелачивали эфиром и отделяли часть *o*-диамина. В дальнейшем поступали так, как указано выше.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
13 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. W. Hofmann, Proc. Roy. Soc., 12, 576 (1863); Jahresber., 1863, S. 424; D. Stern, Ber., 17, 379 (1884); J. Lermontoff, Ber., 5, 231 (1872); J. Bichringer, A. Busch, Ber., 36, 339 (1903); J. Stieglitz, G. O. Curme, Ber., 46, 911 (1913).  
<sup>2</sup> H. Wieland, Ber., 48, 1098 (1915).  
<sup>3</sup> Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, 65, № 1, 37 (1949).  
<sup>4</sup> М. Yečera, J. Gasparič, J. Petránek, Chem. Ind. Ind., № 10, 299 (1957).  
<sup>5</sup> P. Jacobson, W. Lischke, Ann., 303, 367 (1898).  
<sup>6</sup> В. О. Лукашевич, ДАН, 133, № 1, 115 (1960).  
<sup>7</sup> В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН, 129, № 1, 117 (1959).  
<sup>8</sup> В. О. Лукашевич, ЖОХ, 5, 03 (1935).

\* Исходный 1,2'-гидразонафталин содержал около 6% 1,2'-азонафталина, а 2,2'-изомер — около 2% 2,2'-азонафталина.



Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ и А. В. ГРИБ  
КАТИОН ТРИ-*n*-АМИНОТРИФЕНИЛОКСОНИЯ КАК  
СТРУКТУРНЫЙ АНАЛОГ ПАРАФУКСИНА

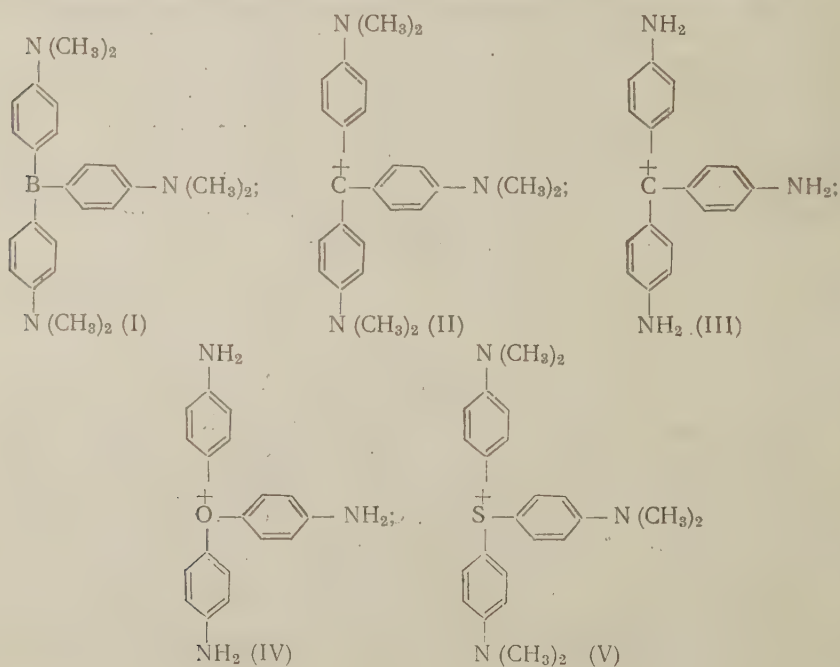
В предыдущей работе (1) мы описали нитрование ряда ониевых соединений, в том числе полученных нами ранее (2) солей трифенилоксония. В отличие от других ароматических ониевых соединений, имеющих вполне определенно выраженную мета-ориентацию электрофильного замещения, соли трифенилоксония нитруются исключительно в пара-положение.

В настоящей статье мы описываем восстановление борсфторида три-*n*-нитротрифенилоксония до соответствующего аминопроизводного и некоторые свойства последнего. Восстановление проводилось в обычных условиях оловом и соляной кислотой. Полученный в этой реакции хлорид три-*n*-аминотрифенилоксония переведен реакциями двойного обмена в другие соли этого катиона — йодид, двойную соль йодида с йодной ртутью и хлороплатинат. Все эти соли не имеют четкой температуры плавления, а при нагревании постепенно обугливаются, не плавясь, при 150—200°.

Под влиянием оксониевого кислорода основные свойства аминогрупп в три-*n*-аминотрифенилоксониевых солях заметно ослаблены. Эти аминогруппы диазотируются только в условиях диазотирования слабоосновных аминов, например при действии нитрозилсерной кислоты. Полученное диазосоединение сочетается с  $\beta$ -нафтолом, а при обработке раствором йодистого натрия заменяет диазогруппы на йод.

При диазотировании в обычных условиях соли три-*n*-аминотрифенилоксония разрушаются избытком раствора нитрита натрия.

Катион три-*n*-аминотрифенилоксония по своему строению является формальным аналогом катиона парафуксина, однако, в отличие от последнего он бесцветен. Интересно сравнить следующий ряд соединений:



Из них интенсивной окраской обладают только парафуксин и кристалл-виолет. Остальные соединения поглощают только в ультрафиолетовой части спектра:  $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{C}^+$  имеет  $\lambda_{\text{макс}}$  589 мμ ( $\lg \epsilon_{\text{макс}} = 4,92$ ) <sup>(3)</sup>,  $[n-\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}^+$  имеет  $\lambda_{\text{макс}}$  551 мμ ( $\lg \epsilon_{\text{макс}} = 4,97$ ) <sup>(3)</sup>,  $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{B}$  поглощает в у.-ф. области <sup>(4)</sup>,  $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{S}^+$  имеет  $\lambda_{\text{макс}}$  315 мμ ( $\lg \epsilon_{\text{макс}} = 4,72$ ) \*,  $[n-\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{O}^+$  имеет  $\lambda_{\text{макс}}$  263 мμ ( $\lg \epsilon_{\text{макс}} = 4,56$ ) \* и 292 мμ ( $\lg \epsilon_{\text{макс}} = 3,85$ ).

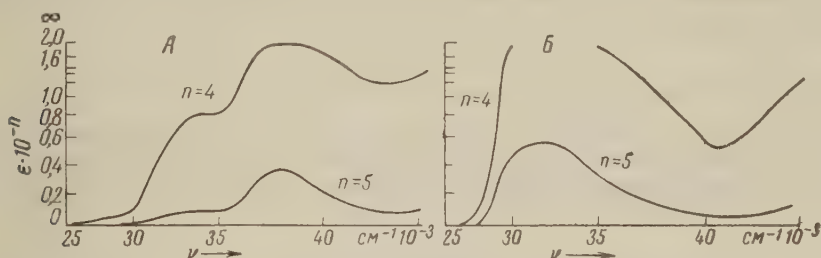
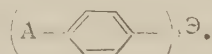


Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр поглощения йодида три-*n*-амино-трифенилоксония (А) и хлорида трис-(*n*-диметиламинофенил)-сульфония (Б)

Таким образом, для характерного для красителей интенсивного поглощения света в видимой области в структурах типа:



где А — ауксохромная группа, а Э — атом одного из элементов от В до О (и серы), необходимо два условия.

Во-первых, Э должен обладать электронной лакуной, как В и С (недостачей пары электронов до октета). При этом возможность расширения октета, имеющаяся у серы, не заменяет наличия лакуны.

Во-вторых, Э должен обладать положительным зарядом катиона, который и рассредоточивается между Э и ауксохромными группами.

Одного отдельно взятого условия для появления цветности недостаточно, необходимо сочетание обоих.

### Экспериментальная часть

Соли три-*n*-аминотрифенилоксония. а) Хлорид. Смесь 2,74 г (6 ммол.) борофторида три-*n*-нитротрифенилоксония, 6,85 г (0,06 г-ат.) металлического олова и 41 мл конц. HCl нагревалась с обратным холодильником до полного растворения олова, затем разбавлена 900 мл воды. В полученный раствор, нагретый до 60°, пропускался сероводород до полноты осаждения сульфидов олова. Осадок отфильтрован и промыт водой, а фильтрат упарен досуха. Остаток — солянокислая соль хлорида три-*n*-аминотрифенилоксония — переосажден абс. эфиром из метанола. Выход соли 2,1 г (78% от теории). Она представляет собой белый порошок, растворимый в воде, метаноле, плохо растворимый в ацетоне и эфире. При нагревании соль обугливается, не плавясь, в интервале 160—175°.

Найдено %: N 8,58  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OCl}_4$ . Вычислено %: N 8,64

При досавлении водных растворов неорганических солей к водному раствору хлорида три-*n*-аминотрифенилоксония получены другие соли этого катиона.

б) Йодид. Бесцветное мелкокристаллическое вещество, умеренно растворимое в ацетоне, плохо растворимое в холодной воде, нерастворимое

\* Спектр снят в оптической лаборатории Института элементоорганических соединений АН СССР (см. рис. 1).

в эфире. При нагревании обугливается, не плавясь, в интервале 180—200°. Соль очищена перекристаллизацией из воды.

Найдено %: С 51,28; 51,13; Н 4,42; 4,29  
 $C_{18}H_{18}N_3OJ$ . Вычислено %: С 51,58; Н 4,32

в) Двойная соль йодида с йодной ртутью. Бледно-желтое мелкокристаллическое вещество, растворимое в ацетоне, плохо растворимое в воде, нерастворимое в эфире. При нагревании соль обугливается, не плавясь, в интервале 200—230°.

Найдено %: С 33,70; Н 2,93; J 39,00  
 $C_{36}H_{36}N_6O_2HgJ_4$ . Вычислено %: С 33,42; Н 2,87; J 39,24

г) Хлороплатинат. Соль представляет собой кремового цвета порошок, плохо растворимый в воде, ацетоне, спирте, нитрометане, растворимый в разбавленной соляной кислоте. При нагревании обугливается, не плавясь, в интервале 200—250°.

Найдено %: N 5,76; 5,67  
 $C_{18}H_{18}N_3OPtCl_6$ . Вычислено %: N 5,99

Соли три-*n*-йодтрифенилоксония. а) Трийодида. 0,3 г (0,66 ммол.) хлорида три-*n*-аминотрифенилоксония постепенно прибавлено при охлаждении к раствору 0,2 г (2,6 ммол.)  $NaNO_2$  в 4 мл конц.  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$ ). Полученный прозрачный раствор соли диазония вылит в 15 мл лед. воды, а затем туда же прибавлен конц. водный раствор  $NaJ$  до полноты осаждения трийодида три-*n*-йодтрифенилоксония. Выход его 0,6 г (87% от теории). После переосаждения абс. эфиром из ацетона соль представляет собой темно-красные кристаллы с т. разл. 180—181°, хорошо растворимые в ацетоне, нерастворимые в воде и эфире.

Найдено %: С 21,61; 21,48; Н 1,18; 1,28; Hal 74,58; 74,96  
 $C_{18}H_{12}OJ_4$ . Вычислено %: С 21,50; Н 1,20; Hal 75,71

б) Йодид. Получен из трийодида путем двукратного переосаждения последнего эфиром из ацетона, насыщенного сернистым газом. Соль имеет т. разл. 163—164°, она растворима в ацетоне, плохо растворима в холодной воде, нерастворима в эфире и углеводородах. Кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: С 27,96; 28,45; Н 1,70; 1,94; Hal 66,44; 66,40  
 $C_{18}H_{14}O_2J_4$ . Вычислено %: С 28,08; Н 1,83; Hal 65,93

Реакция хлорида три-*n*-аминотрифенилоксония с  $NaNO_2$  в соляной кислоте. Раствор 1 г (2,3 ммол.) хлорида три-*n*-аминотрифенилоксония в 10 мл конц.  $HCl$  обработан насыщенным раствором 2 г (30 ммол.)  $NaNO_2$  в воде, а затем избытком конц. раствора йодистого натрия. Выпавший осадок извлечен эфиром, эфирный раствор промыт водным раствором  $Na_2SO_3$  и высушен над  $CaCl_2$ . Остаток по испарении эфира нагревался с обратным холодильником с 8 мл конц.  $HCl$  и 1,6 г металлического олова до растворения последнего. Нерастворившийся осадок отфильтрован, промыт водой и высушен. Он представляет собой *n,n'*-дийоддифениловый эфир. Выход его 0,45 г (67% от теории). Т. пл. 138—139° (после перекристаллизации из спирта).

По литературным данным<sup>(5)</sup>, т. пл. *n,n'*-дийоддифенилового эфира 139°.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, А. В. Гриб, ДАН, **133**, 602 (1960). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, **117**, 626 (1957). <sup>3</sup> L. Michaelis, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1212 (1945). <sup>4</sup> G. Wittig, W. Herwig, Ber., **88**, 962 (1955). <sup>5</sup> H. A. Scarborough, J. Chem. Soc., 1929, 2361.



Б. А. ПОПОВКИН и член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА  
ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ СЕЛЕНИТ СВИНЦА — ОКИСЬ  
СВИНЦА

В результате изучения процесса взаимодействия селенида свинца с кислородом <sup>(1)</sup> показано, что при 500—600° единственным продуктом окисления является селенит свинца. При более высоких температурах окисления (700—900°) обнаружены кристаллические фазы, близкие по составу к окисселенитам  $2 \text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  и  $4 \text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ . Эти же соединения и окись свинца найдены в продуктах термического разложения селенита свинца <sup>(2)</sup>. С целью уточнения состава и границ существования окисселенитов свинца нами была изучена система  $\text{PbSeO}_3 - \text{PbO}$  методами термического и рентгенофазового анализа.

Для приготовления смесей использовались желтая окись свинца марки ч. д. а. и селенит свинца, полученный из селенистой кислоты (ч. д. а.) и нитрата свинца ч. д. а. <sup>(3)</sup>. Исходный  $\text{PbSeO}_3$  анализировался на содержание свинца комплексонометрическим титрованием с индикатором 1-(2-пиридилазо)-2-резорцином <sup>(4)</sup> и селена йодометрическим методом <sup>(5)</sup>. Положение и относительные интенсивности линий на рентгенограмме исходного селенита свинца хорошо совпали с литературными данными <sup>(3, 6)</sup>.

Образцы для термического анализа готовились отжигом тщательно растертых и перемешанных смесей компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах. Рентгенофазовым и термическим анализом нескольких образцов, полученных при различном времени отжига, было показано, что в наших условиях для получения равновесных смесей с содержанием  $\text{PbO}$  менее 70 мол. % достаточен отжиг в течение 20 час. при 560—570°; для смесей с большим содержанием окиси свинца требовался отжиг в течение 40 час. при 630—650°\*. Мы не готовили образцы сплавлением компонентов вследствие того, что селенит свинца плавится с разложением и выделением двуокиси селена <sup>(2)</sup>.

Дифференциальный термический анализ проводился на пирометре Н. С. Курнакова ПК-52 с платина-платинородиевыми термopарами. Температура определялась с точностью  $\pm 5^\circ$ . В качестве эталонного вещества использовалась окись алюминия. Исследуемые образцы помещались в платиновый тигель. Обычная величина навесок 0,8 г. Из-за сильного переохлаждения расплавов и изменения состава смесей при плавлении записывались только кривые нагревания. Средняя скорость нагрева 10—12 град/мин, в отдельных случаях 5—6 град/мин. Химическим анализом нескольких образцов, нагретых со скоростью 5—6 град/мин до полного плавления и быстро охлажденных, было установлено, что состав смесей при этом меняется менее чем на 1%.

Рентгенограммы были получены по методу порошка с использованием  $\text{Fe} - \text{K}$  излучения в камерах РКД диаметром 57,3 мм. Для высокотемпературных рентгено съемок применялась камера «Уникам» <sup>(7)</sup> с диаметром 190,05 мм. Во всех случаях вещество помещалось в капилляры из стекла «пирекс». Оценка интенсивности линий рентгенограмм производилась визуально по пятибалльной шкале.

\* При более высоких температурах вещества сильно разбегают кварц.



Диаграмма состояния системы, полученная на основании данных термического и рентгенофазового анализа отожженных смесей, изображена на рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа отожженных смесей представлены на рис. 2.

Определенные нами температуры плавления компонентов —  $\text{PbSeO}_3$  и  $\text{PbO}$  оказались равными  $680^\circ$  и  $885^\circ$ . В системе обнаружено 2 соединения — оксиселениты состава  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  и  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ .

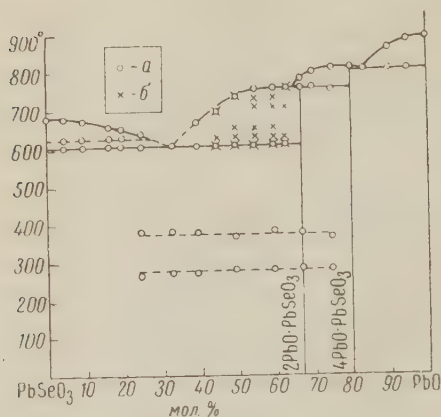


Рис. 1. Система  $\text{PbSeO}_3$  —  $\text{PbO}$ . *a* — скорость нагрева  $10\text{--}12$  град/мин, *б* — скорость нагрева  $5\text{--}6$  град/мин

Оксиселенит  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  при  $755^\circ$  плавится с разложением:  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3 \rightleftharpoons \text{расплав} + 4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  и образует с селенитом свинца эвтектику при  $605^\circ$  и  $33,3$  мол. %  $\text{PbO}$ . Оксиселенит  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  плавится конгруэнтно при  $805^\circ$  и образует эвтектику с окисью свинца ( $800^\circ$ ,  $83,3$  мол. % окиси свинца).

При термическом анализе, кроме эффектов, определенно относящихся к разложению или плавлению вышеуказанных фаз, обнаружен ряд эффектов, которые однозначно расшифровать не удалось. Так в области  $45\text{--}63$  мол. % окиси свинца при нагревании со скоростью  $5\text{--}6$  град/мин проявляется ряд эндотермических эффектов ( $625$ ,  $650$  и  $710^\circ$ ), которые отсутствуют или отмечаются лишь небольшими перегибами на дифференциальных кривых при скорости нагрева  $10\text{--}12$  град/мин. Кроме того, при медленном

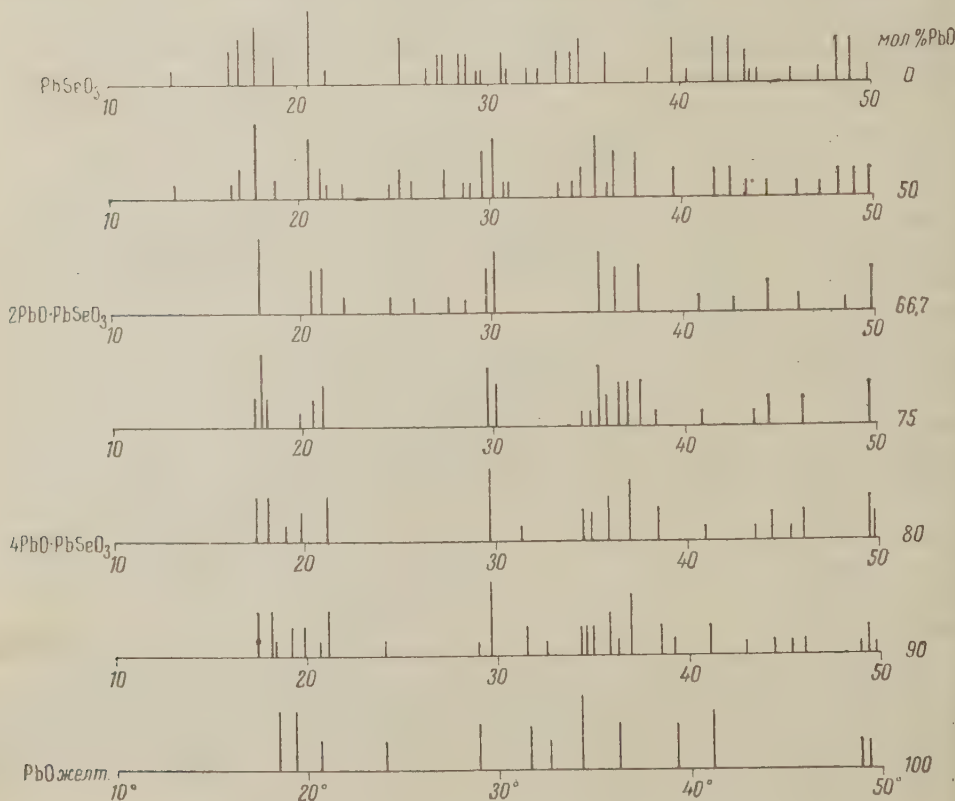


Рис. 2. Штрих-диаграммы отожженных смесей в системе  $\text{PbSeO}_3$  —  $\text{PbO}$

нагревании температуры окончательного плавления смесей с содержанием  $\text{PbO}$  55 и 60 мол. % понижаются с 750 и 755° соответственно до 730°. Эвтектический эффект (605°) проявляется на термограммах всех образцов независимо от скорости нагрева. Выяснить природу этих эффектов сравнением величины пиков дифференциальной записи и визуальными наблюдениями не удалось. Рентгенофазовое исследование закаленных образцов состава 1 : 1 показало, что они состоят только из 2 фаз:  $\text{PbSeO}_3$  и  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ . Применение высокотемпературной рентгеновской съемки оказалось невозможным, так как нам не удалось подобрать материал для капилляра, не взаимодействующий с веществами при температурах выше 600°. Возможно, указанные термические эффекты обусловлены образованием и превращениями неустойчивого оксиселенита  $\text{PbSeO}_3 \cdot \text{PbO}$ .

Далее, на термограммах смесей, содержащих от 5 до 20 мол. % окиси свинца, кроме эвтектического эффекта, проявляется эндотермический эффект при 625°, отсутствующий на термограмме чистого селенита свинца. Эффект обратим. На дебаеграмме образца состава 95 мол. %  $\text{PbSeO}_3$  и 5 мол. %  $\text{PbO}$ , закаленного от температуры 640°, помимо основных линий селенита свинца, присутствуют несколько линий, которые не принадлежат  $\text{PbSeO}_3$  и  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ . Этот эффект может быть отнесен к обратимому полиморфному превращению селенита свинца, стабилизируемому оксиселенитом  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ . Не исключена возможность, что эффект относится к плавлению эвтектики предполагаемого нами соединения  $\text{PbSeO}_3 \cdot \text{PbO}$  с селенитом свинца.

Не всегда воспроизводящиеся эффекты при  $275 \pm 10^\circ$  и  $370 \pm 10^\circ$  отмечаются на термограммах смесей с содержанием окиси свинца 25—75 мол. %. Для установления природы эффектов нами получены рентгенограммы отожженной смеси состава 1 : 1 и оксиселенита  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  при температурах 20, 320 и 450°. Все три рентгенограммы каждого образца одинаковы между собой. Таким образом, отмечающиеся превращения не связаны с образованием и разложением новых кристаллических фаз и, возможно, относятся к превращениям II рода оксиселенита  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ .

Рентгенофазовый анализ полученных оксиселенитов показал, что они идентичны по структуре кристаллическим фазам, обнаруженным ранее (<sup>1</sup>) в продуктах окисления селенида свинца.  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  кристаллизуется в тетрагональной решетке с параметрами объемноцентрированной элементарной ячейки  $a = 3,92$  кХ,  $c = 5,37$  кХ;  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$  — в ромбической с параметрами объемноцентрированной элементарной ячейки  $a = 3,92$  кХ,  $b = 3,73$  кХ;  $c = 5,72$  кХ.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Поповкин, Л. М. Ковба, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, ДАН, 129, № 4, 809 (1959). <sup>2</sup> Б. А. Поповкин, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, ЖНХ, 5, № 10, 2261 (1960). <sup>3</sup> Л. Я. Марковский, Ю. П. Сапожников, ЖНХ, 5, № 12, 2655 (1960). <sup>4</sup> F. N. Pollard, P. Hanson, W. J. Geary, Ann. Chem. Acta, 20, 26 (1959). <sup>5</sup> Н. Н. Кольтгоф, Е. Н. Сендел, Количественный анализ, 1949. <sup>6</sup> J. Goni, C. Guillemin, Bull. Soc., Mineral, 16, 422 (1953). <sup>7</sup> H. Lipson, A. Wilson, J. Sci. Inst., 18, 144 (1955).

Академик И. В. ТАНАНАЕВ и Б. Ф. ДЖУРИНСКИЙ

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

Полосы кристаллического поля в спектре поглощения комплексных ионов непосредственно связаны со структурой поля лигандов. Это обстоятельство позволило на основе спектрофотометрических измерений получить значительную информацию относительно состава, прочности и строения комплексных частиц в жидких средах. В противоположность жидким средам

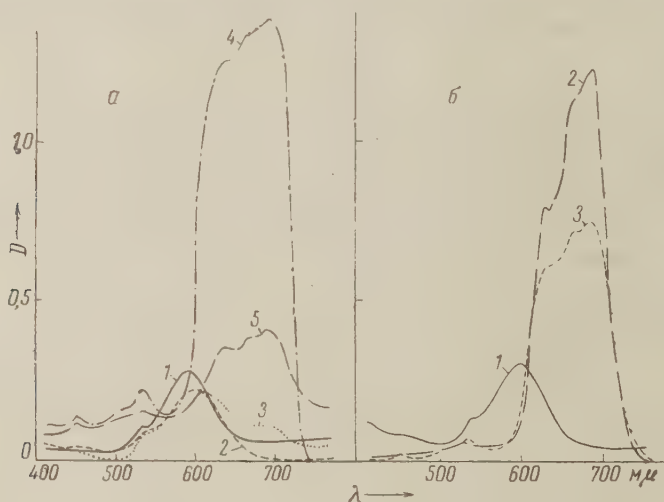


Рис. 1. Спектр поглощения сплавов в системах  $\text{CsCl} - \text{CoCl}_2$  (а),  $\text{RbCl} - \text{CoCl}_2$  (б). Цифры соответствуют следующим молярным отношениям  $\text{MCl}/\text{CoCl}_2$ . а: 1 — 0, 2 — 0,9, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 326; б: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 47

связь между составом и строением кристаллических веществ не является непосредственной. Однако применение спектрофотометрии в плане физико-химического анализа может и в этом случае дать указание на состав и строение комплексных соединений. Спектры поглощения безводного  $\text{CoCl}_2$  и комплексов, содержащих ион  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , изучались неоднократно (<sup>1-6</sup>). Учет рентгеноструктурных данных позволяет сделать вывод (<sup>4-6</sup>), что полоса поглощения с максимумами при 530 и 580 мμ принадлежит октаэдрическому иону  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$ , а полоса с максимумами при 412, 450, 535, 625, 660, 685 мμ связана с существованием тетраэдрических ионов  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

Нами были получены спектры поглощения кристаллических сплавов в системах из безводного  $\text{CoCl}_2$  и хлоридов щелочных металлов.

Вещество или смесь веществ в расплавленном состоянии наносилась тонким слоем на стенки закрытой кварцевой пробирки, и поглощение полученной таким путем тонкой поликристаллической пленки измерялось на

спектрофотометре СФ-4. Экспериментальные данные представлены на рис. 1—4.

На рис. 1 представлены спектры поглощения сплавов в системах  $\text{CoCl}_2 - \text{CsCl}$  (а) и  $\text{CoCl}_2 - \text{RbCl}$  (б). Кривая 1а представляет видимую область полосы абсорбции  $\text{CoCl}_2$ , имеющего октаэдрическое строение. Полоса имеет максимумы при 535 и 590 мμ. Поглощение сплава  $\text{CsCl}_2$  с  $\text{CsCl}$  с молярным отношением 1 : 1 представлено кривой 3а. Как видно, кривая сохраняет характер октаэдрической полосы, однако приобретает правое плечо. Было предположено, что это связано с недостаточной точностью стехиометрии состава, что обуславливает появление следов сильно поглощающих тетраэдрических комплексов. Действительно, сплав с молярным соотношением

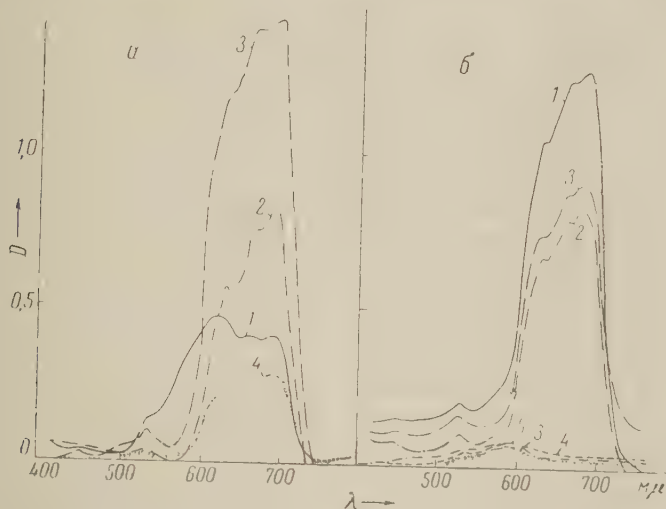


Рис. 2. Спектр поглощения сплавов в системах  $\text{KCl} - \text{CoCl}_2$  (а),  $\text{NaCl} - \text{CoCl}_2$  (б). Цифры соответствуют следующим молярным отношениям  $\text{MCl}/\text{CoCl}_2$ . а: 1 — 1, 2 — 1,8, 3 — 2, 4 — 900; б: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 105

$\text{CsCl}$  к  $\text{CoCl}_2$ , равным 0,9, не имеет правого плеча на абсорбционной картине (кривая 2а). Таким образом, при сплавлении  $\text{CsCl}$  с  $\text{CoCl}_2$  в отношении 1 : 1, вероятно, образуется октаэдрический комплекс состава  $\text{CsCoCl}_3$ . Соединение это синего цвета, затвердевает в иглах и не сводится на воздухе.

Кривая 4а представляет спектр поглощения сплава  $\text{CsCl}$  с  $\text{CoCl}_2$  в отношении 2 : 1. Спектр поглощения полностью соответствует абсорбционной картине, характерной для тетраэдрического комплекса состава  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  (4-6). Полученное соединение на воздухе устойчиво сколь угодно долго. Сплавы  $\text{CsCl}$  с  $\text{CoCl}_2$  с большими молярными долями  $\text{CsCl}$  сохраняют структуру спектра, характерную для тетраэдрических комплексов (иллюстрируется кривой 5а для сплава с отношением 326). Система  $\text{RbCl} - \text{CoCl}_2$  аналогична только что рассмотренной. Следует лишь отметить, что полоса поглощения сплава  $\text{RbCl}$  с  $\text{CoCl}_2$  в отношении 1 : 1 не имеет тетраэдрического правого плеча. Игольчатые синие кристаллы  $\text{RbCoCl}_3$  устойчивы на воздухе длительное время, однако с течением времени все же подвергаются оводнению, переходя в розовую гидратную форму.

Плавок в системе  $\text{KCl} - \text{CoCl}_2$  изучалась М. С. Голубевой и А. Г. Бергманом (7). Было найдено два конгруэнтно плавящихся соединения  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $5\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{KCl}$  и одно инконгруэнтное  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl}$ . Спектрофотометрические измерения находятся в соответствии с этими данными, рис. 2а. Кривая 1а относится к сплаву  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl}$ . Как видно, она объединяет черты спектров октаэдрических и тетраэдрических комплексов с количественным преобладанием октаэдрических.



Кривые 2 и 3 (рис. 2а) представляют спектр поглощения соединений  $5\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{KCl}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  соответственно. Увеличение молярной доли  $\text{KCl}$  в сплавах его с  $\text{CoCl}_2$  не приводит к появлению новых структур (иллюстрируется кривой 4а для сплава с молярным отношением 940). Тетраэдрические комплексы на воздухе устойчивы сколь угодно долго.

По данным термического анализа и кристаллооптических измерений <sup>(8)</sup> в системе  $\text{NaCl} - \text{CoCl}_2$  ниже эвтектической точки образуется одно соединение состава  $2\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$ . Спектр поглощения сплава состава  $\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$  указывает на образование тетраэдрического комплекса (рис. 2б, кривая 1). В сплаве состава  $2\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$  визуально видны две фазы: тетраэдрическая

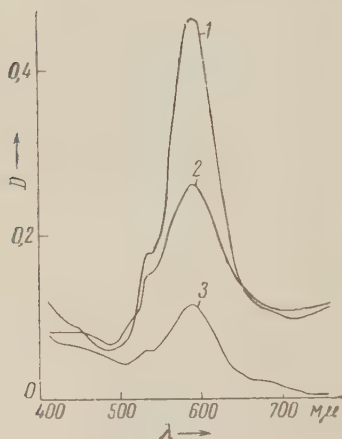


Рис. 3. Спектр поглощения сплавов в системе  $\text{LiCl} - \text{CoCl}_2$ . Цифры соответствуют следующим молярным отношениям  $\text{LiCl}/\text{CoCl}_2$ : 1 — 0,085, 2 — 2, 3 — 200

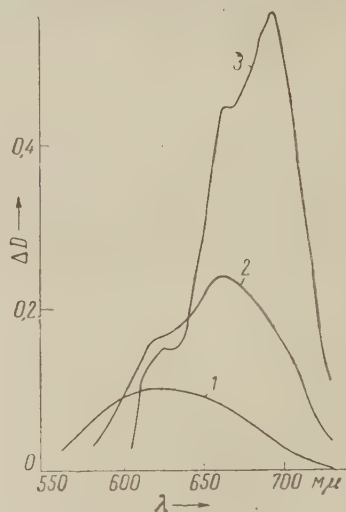


Рис. 4. Дифференциальные кривые поглощения 0,00248 М растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в нитратном расплаве, содержащем различные количества  $\text{KCl}$ . Кривые 1, 2, 3 относятся к следующим парам молярных концентраций  $\text{KCl}$ , соответственно: 0,139 и 0,000, 0,282 и 0,139, 1,635 и 0,282

и слабо поглощающая октаэдрическая. Спектр поглощения тетраэдрической фазы представлен на кривой 2 (рис. 2б). Сплавы с большим содержанием  $\text{NaCl}$  продолжают сохранять обе отмеченные фазы. Причем доля октаэдрической фазы возрастает. Для сплавов состава  $4\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$  и  $5\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$  нам удалось разделить эти фазы. Соответствующие спектры поглощения представлены кривыми 3 и 4 (рис. 2б). Сплав с отношением  $\text{NaCl}$  к  $\text{CoCl}_2$  105 содержит только октаэдрическую дендритную фазу, кривая 5 (рис. 2б). Очевидно, она представляет собой ограниченный твердый раствор замещения  $\text{CoCl}_2$  в  $\text{NaCl}$ . При этом характер координации иона  $\text{Co}^{2+}$  сохраняется.

Сплавы  $\text{CoCl}_2$  с  $\text{LiCl}$  однородны во всем интервале отношений компонентов как по внешнему виду, так и по оптическим свойствам. В связи с близостью ионных радиусов  $\text{Co}^{2+}$  (0,82) и  $\text{Li}^+$  (0,78) возможны их взаимные и непрерывные замещения в кристаллических решетках  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{LiCl}$  с сохранением для иона  $\text{Co}^{2+}$  октаэдрического кубического кристаллического поля. Из рис. 3 видно, что спектр поглощения сплавов в системе  $\text{LiCl} - \text{CoCl}_2$  сохраняет черты, свойственные октаэдрическим комплексам в широком интервале отношений компонентов. Оптические данные находятся в соответствии с результатами изучения плавкости в той же системе <sup>(9)</sup> и противоречат результатам Ферари и Барони <sup>(10)</sup> (кривая плавкости имеет два минимума и максимум, отвечающий соединению  $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ ).

Таким образом, ион кобальта в хлоридных комплексных соединениях может находиться как в октаэдрах, так и в тетраэдрах, оказывая предпочтение тетраэдрам. Склонность к вхождению в октаэдры падает по ряду  $Cs - Li$  для комплексных соединений с атомом щелочного металла во внешней сфере. В то же время близость ионных радиусов  $Co^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $Li^+$  создает условия для вхождения  $Co^{2+}$  в решетки  $NaCl$  и особенно  $LiCl$  с сохранением октаэдрической координации. Склонность к образованию высших комплексов падает по ряду  $Cs - Li$ .

В октаэдрическом кристаллическом поле основной  $^4F$  уровень иона  $Co^{2+}$  расщепляется на три подуровня  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_2$ . Следующим уровнем, не расщепляющимся в октаэдрическом поле, является  $^4P$ . В соответствии с этим полосы, отвечающие переходам  $^4F(\Gamma_4) \rightarrow ^4F(\Gamma_5)$  и  $^4F(\Gamma_4) \rightarrow ^4F(\Gamma_2)$ , при малых расщеплениях должны находиться в инфракрасной области. Полоса  $^4F(\Gamma_4) \rightarrow ^4P(\Gamma_4)$  перехода в слабом кристаллическом поле должна находиться в видимой области. Действительно, центр тяжести основной полосы видимой области для соединений  $CoCl_2$  и  $MeCoCl_3$  лежит при 590 и 600 мμ. Принимая для  $F - P$  перехода  $\gamma = 3,5(E_1 - E_2) + 15400$  <sup>(11)</sup>, где  $E_1 - E_2$  — расщепление  $F$  уровня и  $15400\text{ см}^{-1}$  есть расстояние между  $F$  и  $P$  уровнями в свободном ионе  $Co^{2+}$ , находим  $E_1 - E_2 = \sim 3300\text{ см}^{-1}$  для  $CoCl_2$  и  $2200\text{ см}^{-1}$  для  $MeCoCl_3$ . Как видно, если не принимать во внимание смещение  $P$  уровня в кристаллическом поле, введение во внешнюю сферу комплекса щелочного металла резко снижает силу кристаллического поля и, следовательно, ведет к снижению и без того слабого превышения стабилизирующей силы октаэдрического поля над тетраэдрическим <sup>(12)</sup>. Характерно, что замещение ионов  $Na^+$  и  $Li^+$  ионами  $Co^{2+}$  в щелочных хлоридах не связано со смещением октаэдрической полосы, присущей  $CoCl_2$  даже в случае твердых растворов с  $LiCl$ .

Тот факт, что ион кобальта предпочитает тетраэдрическую сферу, находит свое отражение в химии растворов. По данным предыдущей работы <sup>(13)</sup>, были построены дифференциальные кривые спектров поглощения двух растворов  $Co(NO_3)_2$  в нитратном расплаве, содержащем различные количества  $KCl$ . По нашему мнению, полученная картина характеризует полосы поглощения тех комплексов, которые находятся в изучаемом интервале концентраций адендов в большем количестве. Кривая 3 рис. 4 аналогична тем кривым, которые мы получали для тетраэдрических кристаллических комплексов. Как видно, максимумы поглощения низших комплексов принадлежат, приблизительно, 620 и 660 мμ. Ранее <sup>(13)</sup> мы уже высказывали предположение, что этим полосам соответствуют комплексные частицы  $[CoCl_2]$  и  $[CoCl_3]^-$ . Принимая во внимание, что максимум поглощения высшего нитратного комплекса принадлежит 550 мμ <sup>(13)</sup>, а максимум октаэдрического  $[CoCl_6]^{4-}$  иона находится около 590 мμ, комплексам  $[CoCl_2]$  и  $[CoCl_3]^-$  следует, вероятно, приписать тетраэдрическое строение и состав  $[CoCl_2(NO_3)_2]^{2-}$  и  $[CoCl_3NO_3]^{2-}$ .

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
4 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. I. Katzin, J. Am. Chem. Soc., 76, № 11, 3089 (1954). <sup>2</sup> L. I. Katzin, E. Gerbert, J. Am. Chem. Soc., 75, № 12, 2830 (1953). <sup>3</sup> O. R. Howell, A. Jackson, J. Chem. Soc., № 4—6, 973 (1937). <sup>4</sup> С. В. Грум-Гржимайло, И. И. Плюснина, Кристаллография, в. 3, 175 (1958). <sup>5</sup> R. Holm, F. A. Cotton, J. Chem. Phys., 31, № 3, 788 (1959). <sup>6</sup> С. Н. Андреев, В. Г. Халдин, ДАН, 134, № 2, 345 (1960). <sup>7</sup> М. С. Голубева, А. Г. Бергман, ДАН, 89, № 4, 689 (1953). <sup>8</sup> К. А. Большаков, П. И. Федоров, Г. Д. Агашкина, ЖНХ, 2, 115 (1957). <sup>9</sup> Д. С. Лесных, А. Г. Бергман, ЖОХ, 23, в. 6, 894 (1953). <sup>10</sup> A. Ferrari, A. Baroni, Atti reale Accad. Naz. Lincei, (6) 7, 848 (1928). <sup>11</sup> C. J. Ballhausen, C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand., 9, № 3, 397 (1955). <sup>12</sup> D. McClure, J. Phys. Chem. Solids, 3, 311 (1957). <sup>13</sup> И. В. Тананаев, Б. Ф. Джуринский, ДАН, 134, № 6 (1960).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, М. В. КУРАШЕВ и И. Ф. ГАВРИЛЕНКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### АЛКИЛИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА ПРОПИЛЕНОМ НА АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ НЕВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Алкилирование углеводородов олефинами, проводимое с помощью различных катализаторов, как правило, сопровождается побочными реакциями: изомеризацией, диспропорционированием, деструкцией и др. Протекание этих реакций обусловлено природой применяемого катализатора и условиями реакции алкилирования. Подавление побочных реакций возможно осуществить путем подбора катализатора, обладающего определенным комплексом свойств, и оптимальных условий алкилирования.

Такими катализаторами могут быть алюмосиликаты при использовании их в реакции алкилирования углеводородов, в частности ароматических, олефинами при допустимо низких температурах. Нижняя граница температуры алкилирования определяется температурными условиями подавления реакции полимеризации — реакции, имеющей наименьшую энергию активации из побочных реакций. Верхняя — максимальным выходом целевого моноалкилароматического углеводорода.

Применение алюмосиликатов в реакции алкилирования ароматических углеводородов обсуждается давно <sup>(1)</sup>. Названные катализаторы успешно используются <sup>(2)</sup> при алкилировании бензола и толуола пропиленом, бутиленами и амиленами при 4Е0—480° и 140—160 атм. Бензол может алкилироваться этиленом в присутствии синтетического алюмосиликата при атмосферном давлении и 400° <sup>(3)</sup>. На диатомите нафталин алкилируется при 250° олефинами, имеющими от шести и более углеродных атомов <sup>(4)</sup>. Нагревание этилнафталина <sup>(5)</sup> с активированным гумбрином при 220—240° и атмосферном давлении вызывает перераспределение алкильной группы: в продуктах реакции обнаружены нафталин, ди- и три-этилнафталины. При 275° происходят более глубокие превращения; образуются этилбензол, этан, тетрагидронафталин и  $(C_{10}H_7)_2$ . Активирование гумбрина хлористым водородом <sup>(6)</sup> позволяет снизить температуру реакции алкилирования ароматических углеводородов до 70°; но и в этих условиях наблюдаются побочные реакции: изомеризация алкилароматических углеводородов. Нами <sup>(7)</sup> было показано, что алкилирование ароматических углеводородов таких, как бензол и толуол, пропиленом на промышленном алюмосиликатном катализаторе протекает соответственно при +20° и 0° с высокими скоростями. Изучение процесса алкилирования ароматических углеводородов на алюмосиликатных катализаторах при низких температурах представляется интересным с точки зрения возможности исследования реакции, минимально осложненной побочными процессами.

В данной работе на примере реакции взаимодействия нафталина и пропилена продолжено исследование низкотемпературного алкилирования на алюмосиликатных катализаторах.

Установлено, что изопропилнафталин, полученный на алюмосиликате при 50° (в растворителе) и 100°, по изомерному составу идентичен изопропилнафталину, полученному с помощью  $H_3PO_4 \cdot BF_3$  <sup>(8)</sup> при 20 и 50°. Температура алкилирования нафталина 100° на алюмосиликатном катализаторе является наименьшей для реакции, минимально осложненной побочными



процессами. В этом случае образуется около 80% 1-изопропилнафталина и 20% 2-изопропилнафталина. Повышение температуры алкилирования увеличивает скорость алкилирования нафталина, но наряду с этим начинает наблюдаться значительная внутримолекулярная изомеризация изопропилнафталина. При 150°, помимо этого, происходит и диспропорционирование образующихся изопропилнафталинов. За счет этой реакции образуется нафталин: при 100° 1—2%, при 200° около 4% и 250° около 9%.

Данные по изомерному составу алкилатов, полученных при различных температурах с помощью алюмосиликатного катализатора, приведены в табл. 1.

При повышении температуры алкилирования наблюдается увеличение содержания в алкилате 2-изопропилнафталина. Можно предположить, что при алкилировании нафталина изопропильная группа становится в положение 1, а образование 2-изопропилнафталина следует объяснить изомеризацией 1-изопропилнафталина.

При сопоставлении изомерных составов изопропилнафталинов, полученных при низких температурах, в присутствии различных катализаторов, видно, что они во всех случаях идентичны (алкилирование проводится в условиях, когда побочные процессы сведены до минимума).

Нам кажется, что достаточно убедительными фактами, подтверждающими сказанное, могут служить данные, полученные при изомеризации 1-изопропилнафталина чистой около 96 мол. %. Изомерный состав продуктов реакции определялся спектральным методом.

Изомеризация проводилась в реакторе, который применялся при алкилировании нафталина. Условия изомеризации изопропилнафталина (время контакта, температура и т. п.) подбирались таким образом, чтобы они точно соответствовали условиям алкилирования нафталина пропиленом на алюмосиликатном катализаторе. Изменение изомерного состава изопропилнафталина от температуры изомеризации приведено в табл. 2. Сначала опыты проводились с 1-изопропилнафталином, далее со смесью изопропилнафталинов, полученных при алкилировании нафталина при 100°. Как в первом, так и во втором случаях после реакции получены идентичные результаты.

Таблица 2

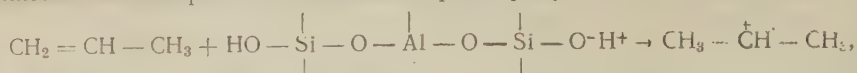
Состав изопропилнафталина после изомеризации над алюмосиликатным катализатором при различных температурах

Состав исходного изопропилнафталина	Т-ра изомеризации, ° С	Состав изопропилнафталина после изомеризации
1-изопропилнафталин 96%	100	1-изопропилнафталин 80% 2-изопропилнафталин 20%
1-изопропилнафталин 79% 2-изопропилнафталин 21%	150	1-изопропилнафталин 64% 2-изопропилнафталин 36%
1-изопропилнафталин 80% 2-изопропилнафталин 20%	200	1-изопропилнафталин 54% 2-изопропилнафталин 46%

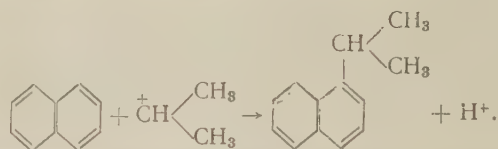
Сравнение изомерных составов изопропилнафталинов, полученных после алкилирования (табл. 1) и изомеризации (табл. 2), дает основание думать, что присоединение алкильной группы в первом случае идет в положение 1. 1-Изопропилнафталин образуется за счет внутримолекулярной миграции алкильной группы в соседнее 2-положение.



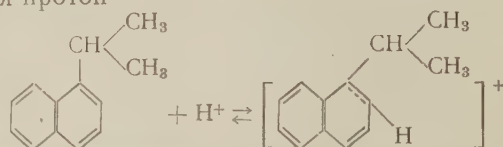
Образование изомеров в этих реакциях, проводимых с помощью алюмосиликатного катализатора, может быть хорошо объяснено с учетом структуры алюмосиликатов с помощью карбонийного механизма. Молекула пропилена на поверхности катализатора образует карбониевый ион



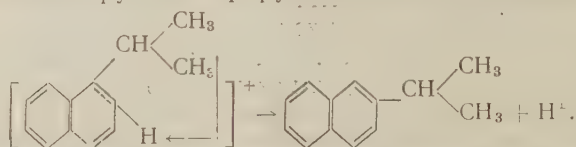
который взаимодействует с молекулой нафталина, давая 1-изопропилнафталин



Далее, 1-изопропилнафталин образует комплекс на поверхности катализатора, присоединяя протон



Далее алкильная группа мигрирует в соседнее положение 2.



Протон присоединяется к алюминиевому комплексу поверхности катализатора. Таким образом, при алкилировании нафталина на алюмосиликате пропиленом образуется 1-изопропилнафталин, а 2-изомер получается при изомеризации 1-изопропилнафталина на алюмосиликатном катализаторе.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились на лабораторной установке периодического действия (7). Катализатор представлял промышленный алюмосиликатный катализатор, который имел: насыпной вес 0,634 г/см<sup>3</sup>, удельную поверхность 490 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор 0,44 см<sup>3</sup>/г, индекс активности (9) 34. Свежезагруженный катализатор подвергался активации воздухом (1000 мл воздуха на 1 мл катализатора в час) при 380° в течение 3 час. Отработанный катализатор после извлечения из него адсорбированного алкилата (0,347 г с 1 г катализатора), регенерировался продувкой воздухом при 400° в течение 30 мин., затем паром 5 мин. (0,8 мл воды на 1 мл катализатора), снова воздухом и т. п. до отсутствия СО<sub>2</sub> в отходящих газах. После регенерации катализатор имел практически тот же индекс активности, что и исходный.

В опыт брали 350 мл катализатора; отношение высоты слоя катализатора к внутреннему диаметру поперечного сечения реактора (толщина стенок 1,5 мм) составляло 14, что обеспечивало удовлетворительную конверсию пропилена (84% при скорости подачи пропилена 12 л/час).

В качестве сырья применялись: нафталин, отвечающий ТУ МХП 1571-47, и пропилен 99% чистоты. Изучалось влияние различных факторов на выход и состав продуктов реакции: влияние молярного соотношения реагирующих компонентов (нафталин : пропилен) исследовалось при 100° (табл. 3) и температуре опыта (табл. 4). Скорость подачи пропилена во всех случаях поддерживалась 12 л/час. Состав алкилата определялся его трехкратной разгонкой на вакуумной колонке эффективностью 24 т. т. и спектральными исследованиями; было установлено, что, в зависимости от условий, алкилат состоит из моно-, ди-, три- и тетраизопропилнафталинов. Физико-химические свойства синтезированных алкилнафталинов приведены в табл. 5.

Состав алкилатов (вес. %), полученных при различных молярных отношениях нафталин : пропилен (температура опыта 100°)

Нафталины	1 : 2		1 : 1		2 : 1	
	сырой алкил	алкилат	сырой алкил	алкилат	сырой алкил	алкилат
Нафталин	21,4	—	28,8	—	50,5	—
Изопропилнафталин	22,9	29,2	29,4	41,3	37,4	75,6
Диизопротилнафталин	27,2	34,6	23,9	33,5	9,3	18,8
Триизопротилнафталин	20,0	25,4	11,5	16,2	2,0	4,0
Тетраизопротилнафталин	8,5	10,8	6,4	9,0	0,8	1,6

Выход от теории

Изопропилнафталин | 29% | — | 42% | — | 66% | —

Таблица 4

Состав алкилатов (вес. %), полученных при различных температурах опыта (молярное отношение нафталин : пропилен = 1 : 1)

Нафталины	Состав алкилата			
	50°	100°	150°	200°
Нафталин	30,0	29,0	28,0	24,0
Моноизопротилнафталин	30,0	30,0	37,0	44,0
Диизопротилнафталин	23,6	24,0	23,0	18,0
Триизопротилнафталин	10,8	11,0	2,0	6,0
Тетраизопротилнафталин	5,6	6,0	5,0	8,0

Выход от теории

Изопропилнафталин | 43% | 42% | 52% | 58%

Таблица 5

Свойства изопротилнафталинов, синтезированных с помощью алюмосиликатного катализатора

Алкилнафталин	Т-ра кип., °C	Т-ра плав., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. вес
1-Изопротилнафталин	264 — 266	—	1,5751	0,9009	171
2-Изопротилнафталин	267 — 260	—	1,5770	0,9798	172
Изопротилнафталин	264 — 270	—	—	—	170
Диизопротилнафталин	165 — 170/2	—	1,5700	0,9636	215
Триизопротилнафталин	190 — 195/2	—	1,5620	0,9610	253
Тетраизопротилнафталин	—	128 — 129	—	—	296

Нами изучена реакция алкилирования нафталина пропиленом при атмосферном давлении и различных температурах над алюмосиликатным катализатором и установлено, что алкилирование нафталина идет в положение 1. В процессе реакции происходит внутримолекулярная миграция алкильной группы, которая приводит к получению смеси изомерных продуктов.

Институт нефтехимического синтеза  
Академии наук СССР

Поступило  
25 III 1961

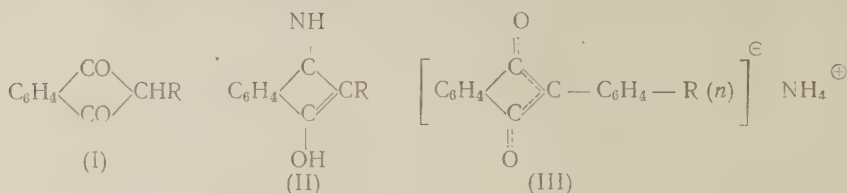
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. N. Sachanen, A. A. O'Kelly, Refiner, 12, 67 (1941). <sup>2</sup> Пат. США, 2719113, 27 IX 1955. <sup>3</sup> К. П. Лавровский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 1584. <sup>4</sup> Chem. Abstr., 3606a (1949). <sup>5</sup> Б. Г. Гаврилов, Уч. зап. Ленингр. ун-в., Химия, № 13, 210 (1953). <sup>6</sup> И. Ф. Радзеденчук, ЖОХ, 28, 2423 (1958). <sup>7</sup> А. В. Тоичиев, М. В. Курашев, Я. М. Паушкин, И. Ф. Гавриленко, ДАН, 131, № 3 (1960).

Я. Ф. ФРЕЙМАНИС и академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ

# ИМИНИРОВАНИЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДАНДИОНОВ-1,3

В предыдущих работах нами было доказано, что 2-фенил-<sup>(1)</sup> и 2-метил-индандион-1,3 <sup>(2)</sup> (Ia и б) с ацетоном аммония в ледяной уксусной кислоте образуют имины строения II (а, б). В дальнейшем следовало выяснить, будет ли описанная реакция общей для 2-арил- и 2-алкилиндандионов-1,3.



В I или II R: а = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б = CH<sub>3</sub>; в = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г = CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; д = 9-ксантил; е = *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; ж = *n*-NO<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; з = α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Приготовлено 6 новых иминопроводных 2-замещенных индандионов (II в—з). Имины 2-алкилиндандионов (II б—г) лучше растворимы в органических растворителях, чем их аналоги с фенильной группой в положении 2 (II а, е—ж) (ср. <sup>(1,2)</sup>). Имины (II б, в) несколько растворимы и в горячей воде. Имин-2-ксантилиндандиона (II д) по своим свойствам близок к иминам 2-арил-индандионов; соединения (II а, д—ж) имеют относительно более высокие точки плавления и плохо растворимы в малополярных растворителях. Имин 2-α-нафтилиндандиона (II з) по своим физическим свойствам занимает промежуточное положение между двумя упомянутыми группами иминов.

Все имины при кипячении в спирте, подкисленном соляной кислотой, гидролизуются до соответствующих 2-замещенных индандионов. Только в случае имина 2-ксантилиндандиона наряду с гидролизом протекает и частичное дексантилирование дикетона.

С теоретической точки зрения интересным оказалось иминирование 2-*n*-нитрофенилиндандиона (I ж), который несколько отличается по своей кислотности и другим свойствам от остальных 2-ариллиндандионов <sup>(3)</sup>. При иминировании это соединение сначала образует только аммониевую соль 2-нитрофенилиндандиона (III, R = NO<sub>2</sub>), которая устойчива в уксуснокислой среде при достаточном избытке ацетата аммония. Однако при повышенной температуре (пропионат аммония в пропионовой кислоте) медленно образуется ожидаемый имин (II ж). Аммониевая соль 2-фенилиндандиона (III, R = H), приготовленная другим способом, в среде уксусной кислоты не осаждается в присутствии избытка ацетата аммония; полученный раствор при кипячении выделяет имин фенилиндандиона. В связи с этим предполагается, что реакция иминирования 2-*n*-нитрофенилиндандиона протекает постольку, поскольку соль (III, R = NO<sub>2</sub>) успевает термически диссоциировать на исходный β-дикетон и аммиак. Затем происходит нуклеофильная атака молекулы 2-*n*-нитрофенилиндандиона молекулой аммиака с образованием соответствующего имина. Кстати, образование аммониевой соли β-дикетона в качестве побочного продукта при получении β-аминовинилкетонов отмечено и ранее <sup>(4)</sup>.

Имин 2-*n*-нитрофенилиндандиона (II ж) обладает уже слабыми кислотными свойствами. В водных щелочах при нагревании он немного растворяется с яркокрасным окрашиванием (при добавлении к этой смеси немного спирта растворение улучшается).

В табл. 1 приводятся некоторые сведения о вновь полученных соединениях.

Таблица 1

Имины 2-замещенных индандионов-1,3

Соединение	Т. пл., °C	Цвет	Растворитель для кристаллизации	Выход, %
II в	168—169	Красный	CH <sub>3</sub> OH; CH <sub>3</sub> OH + + H <sub>2</sub> O (1 : 1)	68
II г	205,5—206,5	Оранжево-красный	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	65
II д	265—266	Оранжево-желтый	Бутилцеллозольв;	
II е	260—265	Красный	CH <sub>3</sub> COOH	96
II ж	289	Кирпично-красный	CH <sub>3</sub> COOH	88
			CH <sub>3</sub> COOH	90
II з	202,5—203,5	Кирпично-красный	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Ничто- жный
III R = NO <sub>2</sub>	258—260	Темно-коричневый	—	75
III R = H	—	Темно-коричневый	—	93

### Экспериментальная часть \*

Имин этилиндандиона (II в). 2 г этилиндандиона (I в) <sup>(5)</sup> в 6 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 6 г ацетата аммония нагревают до кипения. К охлажденной смеси постепенно прибавляют 24 мл воды, потирая стенки колбы палочкой. На другой день отделяют имин (II в), 1,37 г, который растворим в обычных органических растворителях, хуже в горячей воде.

Найдено %: N 8,31  
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON. Вычислено %: N 8,09

Имин бензгидрилиндандиона (II г). 1 г бензгидрилиндандиона (I г) <sup>(6)</sup> в 10 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH кипятят с 6 г ацетата аммония полчаса. Прибавляют 1 мл воды и охлаждают, потирая стенки колбы палочкой. На другой день отделяют имин (II г), 0,65 г, который умеренно растворим в спиртах и других полярных растворителях.

Найдено %: N 4,58  
C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON. Вычислено %: N 4,50

Имин ксантилиндандиона (II д). 0,5 г ксантилиндандиона (I д) <sup>(7)</sup> в 5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH кипятят с 3 г ацетата аммония несколько минут. Охлаждают и отделяют имин (II д), 0,48 г. Вещество почти не растворяется в низкокипящих растворителях, кроме уксусной кислоты; лучше в декалине, в эфирах гликоля или диэтиленгликоля.

Найдено %: N 4,27  
C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено %: N 4,31

Имин α-нафтилиндандиона (II з). 1 г α-нафтилиндандиона (I з) <sup>(8)</sup> в 5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH кипятят с 10 г ацетата аммония 10 мин. При охлаждении выделяется красная смола. Ее растворяют в спирте, выливают

\* Некоторые физические свойства и выходы веществ приведены в табл. 1.



в воду. Фильтруют имин (II з). Соединение лучше, чем другие имины 2-арилдандионов, растворимо в неполярных и малополярных растворителях.

Найдено %: N 5,27  
 $C_{19}H_{13}ON$ . Вычислено %: N 5,16

Имин *n*-метоксифенилиндандиона (II е). 1,5 г *n*-метоксифенилиндандиона (I е) <sup>(9)</sup> в 20 мл лед.  $CH_3COOH$  и 4,5 г ацетата аммония кипятят 10 мин. Охлаждают и отделяют имин (II е), 1,33 г; он мало растворим в спиртах, несколько лучше в уксусной кислоте.

Найдено %: N 5,38  
 $C_{16}H_{13}O_2N$ . Вычислено %: N 5,58

Аммониевая соль 2-фенилиндандиона (III, R = H). Через нагретый до 100—110° раствор 3 г фенилиндандиона в 30 мл ксилола пропускают сухой аммиак в течение 1 часа. Охлаждают под слабым током аммиака, фильтруют соль (III, R = H), 3 г. Соль хорошо растворима в воде и спиртах, не растворяется в углеводородах и малополярных растворителях. При нагревании на воздухе сухая соль разлагается на фенилиндандион и аммиак, при нагревании соли в запаянной ампуле (или раствор соли в этиленгликоле при 150—170°) образуется имин фенилиндандиона (II а). С уксусной кислотой сначала образуется фенилиндандион и ацетат аммония; при нагревании этого раствора получают имин (II а).

Найдено %: N 5,91  
 $C_{15}H_{13}O_2N$ . Вычислено %: N 5,85

Аммониевая соль *n*-нитрофенилиндандиона (III, R =  $NO_2$ ). 0,5 г *n*-нитрофенилиндандиона (I ж) <sup>(10)</sup> растворяют при кипячении в 20 мл лед.  $CH_3COOH$  и постепенно прибавляют около 1,5 г ацетата аммония. Через несколько минут все закристалливывается в густую войлокообразную массу. Выход соли (III, R =  $NO_2$ ) 0,4 г. Соль хорошо растворяется в воде и спиртах. Горячей уксусной кислотой соль разлагается до *n*-нитрофенилиндандиона; горячий раствор с избытком ацетата аммония вновь осаждает аммониевую соль дикетона. Минеральные кислоты разлагают соль полностью.

Найдено %: N 9,68  
 $C_{15}H_{12}O_4N_2$ . Вычислено %: N 9,86

Имин *n*-нитрофенилиндандиона (II ж). 0,5 г *n*-нитрофенилиндандиона (I ж) в 3 мл пропионовой кислоты кипятят 27 час. с 3 мл пропионата аммония. Темно-коричневая аммониевая соль исходного дикетона постепенно растворяется. Охлаждают, фильтруют имин (II ж), 0,45 г. Вещество почти не растворяется в углеводородах, эфире и других малополярных растворителях; лучше в спиртах и уксусной кислоте, хорошо в диметилформамиде.

Найдено %: N 10,27  
 $C_{15}H_{10}O_3N_2$ . Вычислено %: N 10,52

Институт органического синтеза  
Академии наук ЛатвССР

Поступило  
1 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Я. Ванаг, Я. Ф. Фрейманис, Г. Ф. Закис, ЖОХ, 27, 2509 (1957).  
<sup>2</sup> Я. Ф. Фрейманис, Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 30, 3362 (1960). <sup>3</sup> А. К. Арен, О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, ДАН, 132, 115 (1960). <sup>4</sup> G. Errera, Gazz., 33 (I), 417 (1903). <sup>5</sup> C. Koelsch, D. J. Byers, J. Am. Chem. Soc., 62, 560 (1940).  
<sup>6</sup> А. К. Арен, Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 31, 117 (1961). <sup>7</sup> E. Sawicki, V. T. Oliverio, J. Org. Chem., 21, 183 (1956). <sup>8</sup> Л. Залукаев, Э. Ванаг, ЖОХ, 26, 607 (1956). <sup>9</sup> C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 58, 1332 (1936). <sup>10</sup> E. Leopold, Ber., 34, 2829 (1901).

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и Б. Л. ЛЕБЕДЕВ

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА ЭТИЛЕНОМ

Внимание многих исследователей в настоящее время привлечено к проблеме алкилирования алканов. После установления возможности алкилирования парафиновых углеводородов естественно ожидать, что аналогичная реакция может быть осуществлена с насыщенными циклическими соединениями. Алкилирование цикланов мало изучено. Реакция же алкилирования насыщенных кислородсодержащих циклов вообще не исследовалась. Проведенный нами приближенный расчет показал, что эта реакция термодинамически возможна.

В настоящей статье впервые показана возможность алкилирования тетрагидрофурана этиленом при повышенных температурах и давлениях. Было изучено также влияние температуры, продолжительности опыта, соотношения компонентов на направление реакции и выход  $\alpha$ -этилтетрагидрофурана.

### Экспериментальная часть

Алкилирование проводили во вращающемся автоклаве емкостью 250 мл. В него загружали 0,75 г-моля тетрагидрофурана, затем вытесняли воздух этиленом, создавали необходимое давление и включали обогрев. По окончании опыта охлаждали автоклав, спускали избыточное давление и полученный катализат сушили над поташом. Катализат разгоняли из колбы Фаворского на три фракции; I — до 64°; II — 64—70°; III — 70—120° и остаток, кипящий выше 120°. Выделенные фракции анализировали методом газожидкостной хроматографии <sup>(1)</sup> на 2-метровой колонке, заполненной диатомитом, пропитанным трикрезилфосфатом. В качестве газа-носителя применяли водород, пропускавшийся через колонку со скоростью 40 мл/час. Одновременно определялось строение алкилтетрагидрофуранов по числу  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп методом инфракрасной спектроскопии <sup>(2)</sup>. Спектры узких фракций снимались на приборе UR-10 в растворе  $\text{CCl}_4$  на призме  $\text{LiF}$  в области 2800—3100  $\text{см}^{-1}$ , концентрация 0,1—0,03 г-моль/л. Толщина поглощаемого слоя 0,25 мм. Кювета постоянной величины 1 мл. Измерялись интенсивности полос, соответствующие асимметричным валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп.

Нами определялся также элементарный состав алкилтетрагидрофуранов.

В автоклав помещали 2 г-моля тетрагидрофурана и проводили алкилирование при 325° и начальном давлении этилена 25 атм. в течение часа: после подкачки этилена автоклав нагревали при той же температуре еще час. При разгонке катализата на эффективной колонке было выделено индивидуальное вещество с т. кип. 105—106° при 751 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4151 и  $d_4^{20}$  0,8542.

Измерение интенсивности полос 2937 и 2967  $\text{см}^{-1}$  показало, что это соединение имеет одну  $\text{CH}_3$ - и четыре  $\text{CH}_2$ -группы, что соответствует строению этилтетрагидрофурана \*.

\* Авторы приносят благодарность Б. В. Лопатину за снятие спектров.

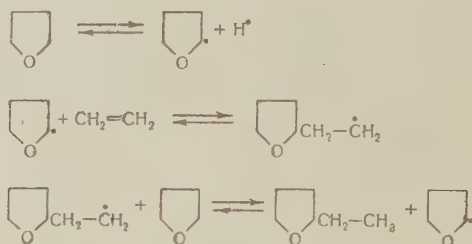
Элементарный состав полученного вещества согласуется с теоретически вычисленным для этилтетрагидрофурана.

Найдено %: С 72,30; 72,34; Н 12,17; 12,23

$C_6H_{12}O$ . Вычислено %: С 71,94; Н 12,08

Литературные данные для  $\alpha$ -этилтетрагидрофурана: т. кип. 105—106°,  $n_D^{20}$  1,4165;  $d_4^{20}$  0,8533 <sup>(3)</sup> и для  $\beta$ -этилтетрагидрофурана: т. кип. 115,5—116,5°,  $n_D^{20}$  1,4204;  $d_4^{20}$  0,8301 <sup>(4)</sup> — указывают на то, что в описываемых условиях алкилирование тетрагидрофурана идет в  $\alpha$ -положении. При анализе на хроматографе пики полученного этилтетрагидрофурана и эталонного  $\alpha$ -этилтетрагидрофурана совместились.

По-видимому, реакция термического алкилирования тетрагидрофурана протекает по механизму, аналогичному для реакции термического алкилирования алканов <sup>(5)</sup>:



В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния температуры, продолжительности опыта и соотношения компонентов на сте-

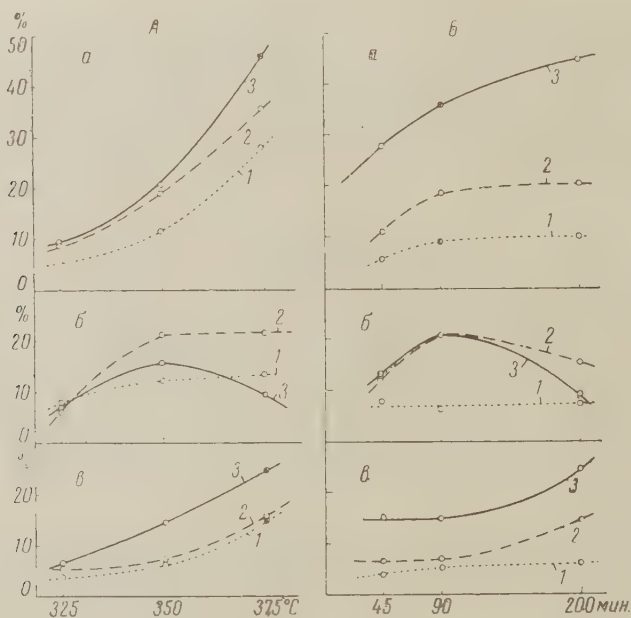


Рис. 1. Влияние температуры (А) и продолжительности опыта (Б) на степень превращения тетрагидрофурана (а), и на выход  $\alpha$ -этилтетрагидрофурана (б) и полиалкилата (в). Для А: 1 — продолжительность опыта 45 мин., 2 — 90 мин., 3 — 200 мин. Для Б: 1 — температура 325°, 2 — 350°, 3 — 375°

пень превращения тетрагидрофурана, на выходы  $\alpha$ -этилтетрагидрофурана и полиалкилата \*. С этой целью были поставлены три серии опытов по алки-

\* Полиалкилатом мы условно называем остаток, кипящий выше, чем  $\alpha$ -этилтетрагидрофуран.

лированию тетрагидрофурана продолжительностью 45, 90 и 200 мин. Предварительными опытами было установлено, что ниже 300° реакция алкилирования практически не идет, а при температурах выше 400° с большой скоростью протекают побочные процессы. Поэтому каждая серия опытов проводилась при температурах 325, 350 и 375°.

На рис. 1 А представлены кривые, полученные при исследовании зависимости степени превращения тетрагидрофурана и выходов α-этилтетрагидрофурана и полиалкилата от температуры. При изучении влияния продолжительности опыта на степень превращения тетрагидрофурана и выходы α-этилтетрагидрофурана и полиалкилата были получены кривые, показанные на рис. 1 Б.

Анализ рис. 1 показывает, что оптимальными условиями для алкилирования тетрагидрофурана являются температура 350° и продолжительность опыта 90 мин. При повышении температуры резко возрастает степень превращения тетрагидрофурана вследствие значительного образования легкокипящих продуктов за счет побочных реакций.

Таблица 1

Влияние соотношения тетрагидрофуран : этилен на состав катализата

№ опыта	Давление этилена, атм.	Степень превращения тетрагидрофурана			Выход α-этилтетрагидрофурана				Выход полиалкилата		Вес катализата, г
		г	% на взятый	% на катализат	г	% на ис-ходн.	% на про-реagir.	% на катализат	г	% на катализат	
1	50	10,4	19,2	19	3	4	20,8	5,5	7,1	13	54,6
2	10*	3,9	7,2	7,4	0,6	0,8	11,1	1,1	1,7	3,4	52,4

\* Плюс 40 атм. азота.

Исследование влияния соотношения компонентов тетрагидрофуран : этилен на степень превращения тетрагидрофурана и выходы α-этилтетрагидрофурана и полиалкилата проводилось с 0,75 г-моля тетрагидрофурана при 350° и продолжительности опыта 90 мин. Как видно из табл. 1, увеличение давления этилена приводит к значительному повышению выходов как α-этилтетрагидрофурана, так и продуктов более глубокого алкилирования.

Результатами нашей работы показана возможность термического алкилирования насыщенных кислородсодержащих циклических соединений.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
20 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Шуйкин, В. В. Ан, Б. Л. Лебедев, Зав. лаб., № 6, (1961).  
<sup>2</sup> Н. И. Шуйкин, Б. В. Лопатин, Б. Л. Лебедев, ЖАХ, 16 (1961) — в печати.  
<sup>3</sup> Ю. К. Юрьев, И. П. Грагеров, ЖОХ, 19, 724 (1949). <sup>4</sup> Ю. К. Юрьев, И. П. Грагеров, ЖОХ, 18, 1811 (1948). <sup>5</sup> E. E. Frey, H. J. Nepp, Ind. and Eng. Chem., 28, 1439 (1936).



Р. Х. БУРШТЕЙН и С. И. СЕРГЕЕВ

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА, АДОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ, НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 II 1961)

В работах нашей лаборатории была исследована хемосорбция кислорода на германии и влияние кислорода, хемосорбированного в различных условиях, на работу выхода электрона (<sup>1,2</sup>). В этих работах было показано, что быстрая и медленная стадии хемосорбции по-разному влияют на работу выхода электрона. Полученные данные привели к выводу, что быстрая хемосорбция соответствует образованию на поверхности германия мономолекулярного слоя типа  $\text{GeO}$ , а медленная — мономолекулярного слоя типа  $\text{GeO}_2$ . Представляло интерес выяснить, как влияют различные формы хемосорбированного кислорода на время жизни неосновных носителей тока в германии.

Для выяснения этого вопроса было исследовано время жизни неосновных носителей тока на чистой поверхности германия и на германии, хемосорбировавшем кислород.

Влияние кислорода на время жизни, которое измерялось по спаду фотопроводимости, было ранее исследовано Мэденом и Фарнсворсом (<sup>3</sup>). Поверхность германия в этих опытах подвергалась ионной бомбардировке и последующему прогреву в вакууме. В этой работе давление кислорода не превышало  $1,2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. При такой обработке кислород, адсорбированный при комнатной температуре, не оказывал влияния на время жизни. Кислород, адсорбированный при  $100^\circ$ , уменьшал время жизни неосновных носителей тока на поверхности германия. Следует указать, что в цитированной работе опыты проводились при очень низких давлениях кислорода, что должно было привести к уменьшению скорости хемосорбции, в особенности медленной стадии. Для сопоставления результатов по измерению времени жизни с результатами по кинетике хемосорбции и работе выхода электрона из германия необходимо было провести измерения времени жизни в тех же условиях, как и исследования, проведенные нами ранее (<sup>1,2</sup>).

Измерение времени жизни неосновных носителей тока проводилось фототальваномагнитным методом (<sup>4,5</sup>). В качестве источника магнитного поля использовался электромагнит ( $B = 3200$  гаусс). Источником света служила кинолампа мощностью 500 вт. Частота модуляции света составляла 60 гц. Для усиления сигнала применялся узкополосный усилитель с коэффициентом усиления  $6 \cdot 10^4$ .

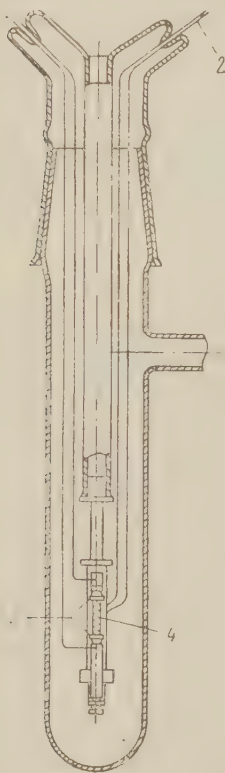


Рис. 1. Прибор. 1 — к усилителю; 2 — к пирометру; 3 — торцевые контакты; 4 — образец германия

Образец германия, имеющий форму прямоугольной пластинки, помещался в специальный держатель, находящийся в приборе, изображенном на рис. 1. Торцевые контакты служили одновременно для пропускания постоянного тока через образец и для снятия напряжений фотогальваномагнитного эффекта и фотопроводимости. Измерение температуры проводилось с помощью термопары, помещенной в прибор вблизи поверхности германия.

Опыты проводились на образцах германия  $n$ -типа;  $\rho = 20$  ом.см,  $L = 1,5$  мм и  $\rho = 48$  ом.см,  $L = 3,2$  мм. Образцы германия шлифовались и затем подвергались травлению в перекиси водорода.

Очистка поверхности германия проводилась многократным восстановлением в водороде при  $400^\circ$  с последующим обезгаживанием в вакууме  $10^{-7}$  мм рт. ст. при той же температуре. Время жизни на обработанном таким способом образце германия практически не отличалось от времени жизни на свежепротравленной поверхности.

Все измерения времени жизни были проведены при комнатной температуре. Было исследовано влияние кислорода, хемосорбированного при разных давлениях в интервале температур  $20-400^\circ$ , на время жизни. Результаты полученные при  $20^\circ$ , представлены на рис. 2, где  $P_{O_2}$  - давление кислорода, а  $\tau$  — эффективное время жизни. Измерение времени жизни производилось в течение 10 мин. после впуска газа.

Из данных по исследованию кинетики хемосорбции кислорода следует, что для окончания быстрой стадии хемосорбции при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. требуется менее 1 мин. Медленная же хемосорбция, для завершения которой при низком давлении требуется несколько суток, растет с увеличением давления, причем скорость хемосорбции пропорциональна корню квадратному из давления.

Из полученных нами результатов следует, что быстрая и медленная стадии хемосорбции по-разному влияют на время жизни неосновных носителей тока на поверхности германия. Из данных, приведенных на рис. 2, измеренных через 5 мин. после начала опыта при данном давлении, видно, что при давлениях кислорода, не превышающих 0,1 мм рт. ст., хемосорбция кислорода не влияет на время жизни. В этих условиях имеет место в основном быстрая стадия хемосорбции. При более высоких давлениях, когда имеет место медленная адсорбция, время жизни падает, причем это уменьшение зависит от времени пребывания германия в кислороде. Из рис. 2 видно, что при длительном пребывании германия в кислороде (17 час.), в течение которого возрастает медленная адсорбция, уменьшение  $\tau$  соответствует участку, обозначенному пунктиром.

Было также исследовано влияние прогрева германия с хемосорбированным кислородом в интервале температур  $20-400^\circ$ . Эти опыты проводились с образцами германия  $n$ -типа, имеющего  $\rho = 48$  ом.см,  $L = 3,2$  мм. Результаты опытов приведены на рис. 3 (кривая 1). Прогрев германия при каждой температуре проводился в течение 1 часа. Из этих данных видно, что по мере повышения температуры прогрева время жизни растет. Это увеличение значительно при температуре  $400^\circ$ , причем значение

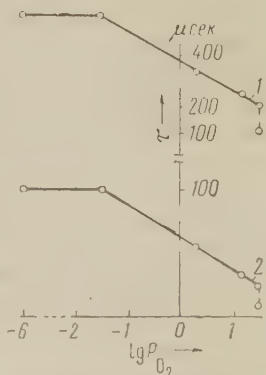


Рис. 2. Зависимость  $\tau$  от  $\lg P_{O_2}$ . 1 — германий  $n$ -типа,  $\rho = 48$  ом.см; 2 — германий  $n$ -типа,  $\rho = 20$  ом.см

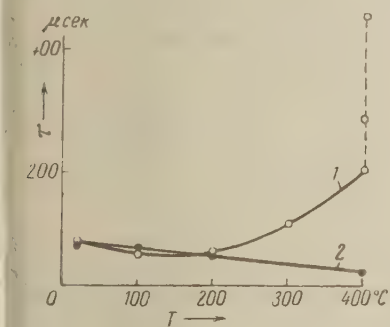


Рис. 3. Зависимость  $\tau$  от температуры прогрева  $T$ . 1 — в вакууме; 2 — в кислороде

времени жизни после прогрева зависит от времени прогрева. Прогрев в вакууме в течение 3 час. увеличивает время жизни до значения, соответствующего чистой поверхности. Было исследовано также влияние кислорода, адсорбированного при высоких температурах, на время жизни неосновных носителей тока. Показано, что при прогреве германия при наличии кислорода в газовой фазе (5 мм рт. ст.) время жизни уменьшается от 100 мсек. при комнатной температуре до 40 мсек. после прогрева при  $400^\circ$  (рис. 3, 2).

Сопоставление результатов, полученных при измерении влияния адсорбированного кислорода на работу выхода электрона, с результатами, полученными при исследовании влияния кислорода, адсорбированного на германии, на время жизни, приводит к выводу, что быстрая адсорбция кислорода, которая не оказывает влияния на время жизни, приводит к небольшому изменению работы выхода электрона, тогда как медленная хемосорбция, в процессе которой на поверхности образуется слой типа  $\text{GeO}_2$ , приводящий к значительному увеличению работы выхода электрона, приводит одновременно к большому уменьшению времени жизни.

При прогреве германия с хемосорбированным кислородом в вакууме, т. е. в условиях, когда имеет место реакция  $\text{GeO}_2 + \text{Ge} = 2\text{GeO}$ , работа выхода уменьшается, и в этих условиях наблюдается увеличение времени жизни.

Прогрев германия в кислороде, приводящий к большим увеличениям работы выхода, приводит к значительному уменьшению времени жизни. Пока еще нельзя сделать однозначного вывода о том, в какой степени полученные результаты удовлетворяют теории Гаррета и Брэттена<sup>(6)</sup>, устанавливающей связь между скоростью поверхностной рекомбинации и зарядом поверхности. Эти данные позволяют предположить, что изменение времени жизни при адсорбции кислорода связано в значительной степени с образованием на поверхности германия окисла типа  $\text{GeO}_2$ . Участки германия, покрытые этим окислом, по-видимому, являются центрами поверхностной рекомбинации.

За консультацию при сборке установки для гальваномагнитных измерений выражаем благодарность А. В. Ржанову.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
18 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин, Г. Ф. Воронина, ДАН, 130, № 4, 801 (1960). <sup>2</sup> Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин, ДАН, 130, № 3, 565 (1960). <sup>3</sup> H. H. Madden, H. E. Farnsworth, Phys. Rev., 112, 793 (1958). <sup>4</sup> A. F. Gibson, P. Aigrain, R. E. Burgess, Progr. in Semiconductors, 1, London, 1958, p. 165. <sup>5</sup> Т. И. Галкина, Физ. тверд. тела, 1, № 2, 216 (1959). <sup>6</sup> C. G. B. Garrett, W. H. Brattain, Bell Syst. Techn. J., 35, 5, 1041 (1956).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ДРЕМИН и О. К. РОЗАНОВ

О ДЕТОНАЦИИ СМЕСЕЙ НИТРОМЕТАНА С АЦЕТОНОМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 I 1961)

Современная гидродинамическая теория детонации была впервые предложена Я. Б. Зельдовичем <sup>(1)</sup>. Согласно этой теории детонационная волна представляется ударной волной с гладким фронтом, за которым имеет место экзотермическая химическая реакция. В результате ряда работ <sup>(2-8)</sup>, выполненных в последние годы, было установлено, что ударный фронт детонационной волны в газах (при детонации в трубах и при сферической детонации <sup>(8)</sup>) вследствие неустойчивости зоны воспламенения <sup>(3)</sup> не является плоским. Реакция имеет место не по всему фронту детонационной волны, а в отдельных очагах — местах столкновения косых скачков уплотнения, которые перемещаются по ударному фронту детонационной волны. В работе К. И. Щелкина <sup>(3)</sup> было высказано предположение, что аналогичный характер должна иметь детонация и конденсированных взрывчатых веществ. Однако четкого экспериментального подтверждения этого предположения до недавнего времени не существовало.

В настоящей работе при помощи метода, изложенного в работе <sup>(9)</sup>, исследовалась детонация нитрометана (НМ) и его смесей с ацетоном (А). Сущность метода заключается в фоторазвертке (на СФРс) процесса детонации в торце заряда. Благодаря прозрачности исследованных жидкостей удается наблюдать распространение детонации с начала до конца заряда.

На рис. 1 и 2 приведен ряд фотографий торцевой развертки процесса распространения детонации по смесям НМ/А различного процентного состава. (Необходимо отметить, что фотографии на рис. 2 получены при различных увеличениях). Из фотографий видно, что свечение переднего фронта детонации неоднородно. Фоторазвертка процесса распространения детонации представляет собой систему пересекающихся светлых и темных полос, идущих под строго одинаковым для данной смеси наклоном, который определяет скорость распространения неоднородностей по фронту детонационной волны. Это значит, что реакция начинается и протекает не по всему фронту детонационной волны одновременно, а в отдельных очагах, причем светлые линии на фотографиях отвечают местам интенсивной химической реакции, а темные — местам отсутствия реакции.

Таким образом, существуют области, в которых создаются наиболее благоприятные условия для протекания реакции. Естественно, что такими областями, по аналогии с газовой детонацией <sup>(8)</sup>, будут являться места соударения косых ударных волн во фронте детонационной волны.

С увеличением процентного содержания А в смеси число неоднородностей по диаметру заряда уменьшается. При малом содержании А (рис. 1а) неоднородности настолько малы, что их трудно рассмотреть на фотографии простым глазом. На основе этого можно сделать вывод, что такие неоднородности существуют и в чистом НМ, но их не удастся разрешить существующими приборами <sup>(9)</sup>.

При большем содержании А в смеси неоднородности укрупняются настолько, что детонация затухает (см. рис. 1в, где детонация затухла задолго



до конца заряда, и рис 2в, где детонация затухла вблизи конца заряда, что видно по частичному свечению разлетающихся продуктов взрыва, в отличие от рис. 1 а, б рис. 2 а, б, где продукты взрыва светятся по всему торцу заряда).

Следует отметить, что процесс распространения детонации на рис. 1 а, б стационарный. В этих случаях детонация распространяется по заряду длиной около 5 диаметров, причем системы неоднородностей (полосы) не изменяются. Если детонация проходит 3,5÷4 диаметров заряда, то в дальнейшем, как установлено в работе (10), она распространяется устойчиво. Это значит, что обнаруженный характер распространения детонации присущ подобным взрывчатым веществам.

Из того факта, что реакция начинается одновременно не на всей поверхности детонационного фронта, а в отдельных очагах, можно сделать вывод, что детонационный фронт в жидких взрывчатых веществах не является плоским.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность за ценные дискуссии Я. К. Трошину, Г. А. Ададурову, а также А. И. Ларину, Г. А. Гурьянову, В. М. Чернышнову и В. А. Парамонову за помощь при проведении экспериментов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
28 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Б. Зельдович, ЖТФ, 10, 542 (1940). <sup>2</sup> Ю. Н. Денисов, Я. К. Трошин, ДАН, 125, № 1 (1959). <sup>3</sup> К. И. Щелкин, ЖЭТФ, 36, № 2 (1959). <sup>4</sup> Ю. Н. Денисов, Я. К. Трошин, ЖТФ, 30, 450 (1960). <sup>5</sup> Ю. Н. Денисов, Я. К. Трошин, Журн. прикладн. мех. и техн. физ., № 1 (1960). <sup>6</sup> Ю. Н. Денисов, Я. К. Трошин, К. И. Щелкин, Изв. АН СССР, Энергетика и автоматика, 79, № 6 (1959). <sup>7</sup> К. И. Щелкин, Вестн. АН СССР, № 2 (1960). <sup>8</sup> Б. П. Волин, Я. К. Трошин, Г. И. Филатов, К. И. Щелкин, Журн. прикладн. мех. и техн. физ., № 2 (1960). <sup>9</sup> А. Н. Дремин, Г. А. Ададуров, О. К. Розанов, ДАН, 133, № 6 (1960). <sup>10</sup> М. А. Соок et al., J. Appl. Phys., 27, № 3, 269 (1956).



Рис. 1. Торцевая развертка процесса распространения детонации в смеси нитрометана с ацетоном, взятой по объему. Материал оболочки — латунь, толщина стенки 0,5 мм; диаметр заряда 34 мм, высота 150 мм. Процентное содержание смеси НМ/А: *а* — 80:20; *б* — 78 : 22; *в* — 75:25

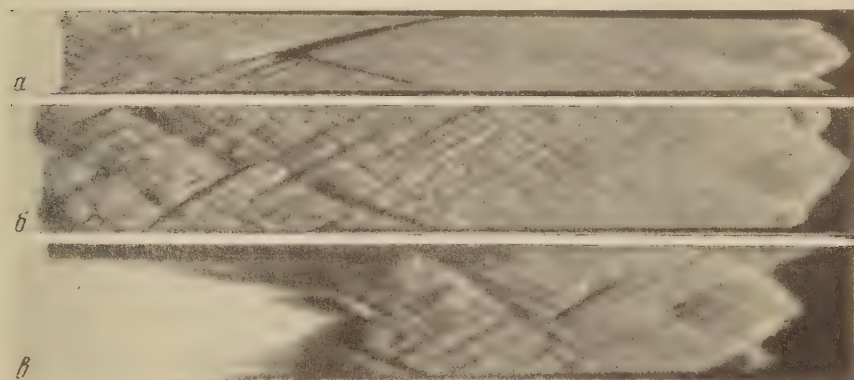


Рис. 2. Торцевая развертка процесса распространения детонации в смеси нитрометана с ацетоном, взятой по объему. Материал оболочки — сталь, толщина стенки 4 мм; диаметр заряда 40 мм, высота: *а* и *б* — 150 мм; *в* — 84 мм. Процентное содержание смеси НМ/А: *а*—73 : 27; *б*—70 : 30; *в* —65 : 35



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, академик А. А. БАЛАНДИН и Е. И. ПОПОВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АДсорбЦИОННЫХ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ**

Так называемые относительные (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) адсорбционные коэффициенты приобрели большое значение в исследованиях гетерогенно-каталитических процессов, особенно после того, как было доказано, что они являются константами, входящими в кинетические уравнения (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) ряда реакций. В последнее время указывалось на возможность определения с их помощью величин энергий связи на катализаторах (<sup>5</sup>).

В работе по исследованию механизма дегидратации этилового спирта (<sup>6</sup>) мы проводили на окиси алюминия адсорбцию смеси этилового спирта и эфира, меченных  $C^{14}$ , и затем вытесняли адсорбированные продукты такой же смесью немеченных компонентов. Из этих опытов, применяя метод изотопного разбавления, можно определить количества адсорбированных на катализаторе спирта ( $\Gamma_1$ ) и эфира ( $\Gamma_2$ ), что может представлять интерес с точки зрения изучения адсорбции смесей. С другой стороны, эти количества, очевидно, связаны с адсорбционными коэффициентами простым соотношением

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \frac{\Gamma_2^m p_2 b_2}{\Gamma_1^m p_1 b_1} = \frac{\Gamma_2^m p_2}{\Gamma_1^m p_1} Z', \quad (1)$$

где  $\Gamma_1^m$  и  $\Gamma_2^m$  — количества спирта и эфира, необходимые для покрытия поверхности мономолекулярным адсорбционным слоем:  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления спирта и эфира;  $b_1$  и  $b_2$  — адсорбционные коэффициенты;  $Z'$  — относительный адсорбционный коэффициент. Величина  $Z'$ , вообще говоря, может несколько отличаться от определяемой реакционно-кинетическим методом, так как в последнем случае она относится к участкам поверхности, ответственным за катализ, а в первом — за адсорбцию. При высоких температурах это различие не должно быть значительным. Описываемые ниже опыты могут представлять интерес также с точки зрения применения метода изотопного разбавления к изучению адсорбции смесей.

Наши опыты проводились в проточной установке. Катализатор — активная окись алюминия (гранулы 0,5—1 мм) в количестве 2,8 г (5 мл) помещался в кварцевую трубку, температура которой поддерживалась в интервале  $120 \pm 1^\circ$ . В трубку с катализатором со скоростью 0,05 мл/мин подавали смесь спирта и эфира, причем в зависимости от назначения опытов один или оба продукта смеси метились радиоуглеродом. Продукты, не адсорбировавшиеся на катализаторе, собирались в приемнике, охлажденном до  $-50^\circ$ . Затем трубку с катализатором продували азотом в течение 20—30 мин. Специальные опыты показали, что при этом происходит полное удаление активных продуктов со стенок реактора.) После продувания азотом приемник заменялся и в трубку с катализатором с постоянной скоростью 0,05 мл/мин подавалась смесь спирта и эфира, не содержащих радиоуглерода. При этом происходило вытеснение адсорбированных на окиси алюминия радиоактивных продуктов. Получаемая смесь собиралась в приемнике, разделялась перегонкой на колонке с вакуумной рубашкой, после чего определя-



лась удельная радиоактивность спирта и эфира, как описано ранее <sup>(6)</sup>. Специальные опыты показали, что полнота разделения достигала  $99,3 \pm 0,2\%$

Прежде всего необходимо было выяснить, происходит ли обмен радиоуглеродом между спиртом и эфиром в условиях опытов. Для этого через катализатор пропускали 1 мл смеси эфира и спирта, содержащей 94% эфира и 6% (по весу) меченого спирта, радиоактивность которого составляла 78 000 имп/мин на 1 мг карбоната бария, и после продувки азотом 5,6 мл неактивной смеси спирта и эфира (1 : 1). Из собранного конденсата выделялись спирт и эфир и определялись их удельные активности как в <sup>(4, 6)</sup>.

Таблица 1

Удельная радиоактивность спирта и эфира в конденсате (в имп/мин на 1 мг карбоната бария)

А — после вытеснения с поверхности радиоактивного спирта пропусканием неактивной смеси			Б — после повторного пропускания над катализатором неактивной смеси			В — после вытеснения с поверхности радиоактивной смеси спирта и эфира нерадиоактивной смесью			Г — после разбавления конденсата неактивной смесью спирта и эфира		
№ опыта	спирт	эфир	№ опыта	спирт	эфир	№ опыта	спирт	эфир	№ опыта	спирт	эфир
1	1520	15	3	20	0	18	115	6	18	250	380
9	1420	18	7	15	0	19	120	6	19	260	370
11	1560	—	8	30	0	20	117	5	20	230	370
15	1460	—	Средн.	22		Средн.	117	6	Средн.	247	373
17	1590	13									
Средн.	1514	15									

Результаты этих опытов даны в табл. 1А. Как видно, радиоактивности эфира в среднем составляет всего 0,1% от радиоактивности спирта, что не превышает возможного загрязнения эфира спиртом при использовавшейся нами методике разделения. Таким образом, можно сделать вывод, что при 120° над окисью алюминия эфир из спирта не образуется.

Необходимо было выяснить также, насколько полно адсорбированные продукты вытесняются в результате пропускания смеси спирта и эфира. Для этой цели после продувки азотом вновь пропускалось 5,6 мл неактивной смеси и определялась радиоактивность спирта и эфира из конденсата. Результаты даны в табл. 1Б. Радиоактивность спирта согласно этой таблице составляет только 1—2% от полученной в табл. 1А, и из этого следует, что пропускание первых 5,6 мл смеси достаточно полно вытесняет адсорбированный в начале спирт.

Для определения количеств спирта и эфира, адсорбированных на поверхности окиси алюминия при 120°, была составлена смесь спирта и эфира равной удельной радиоактивности (1 : 1 по весу).

Смесь получена дегидратацией радиоактивного спирта (2800 имп/мин на 1 мг карбоната бария) над окисью алюминия. Над катализатором при 120° пропускался 1 мл этой смеси, приемник с конденсатом отделялся, конденсат сохранялся для контрольных опытов (см. ниже). Затем через систему продувался азот и над катализатором вновь пропускалась порция неактивной смеси (5,6 мл) и определялись удельные активности собранных в приемнике спирта и эфира. Результаты определения удельных активностей даны в табл. 1В.

Данные табл. 1В позволяют с помощью метода изотопного разбавления вычислить количества спирта и эфира, удержанные (хемсорбированные) катализатором, и далее с помощью уравнения (1) — относительный адсорбционный коэффициент эфира. 1 мл меченой смеси спирта и эфира, которая пропускалась над катализатором в опытах табл. 1В, содержал 8,2 ммол спирта и 5,1 ммол эфира. Обозначая через  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  количества меченого спирта и эфира (в ммол.), удержанные катализатором и затем вытесненные неактивной смесью; через  $N_1$  и  $N_2$  — общие количества спирта и эфира

(в ммол.) в приемнике после пропускания неактивной смеси; через  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — их удельные активности, получим следующие равенства:

$$N_1\beta_1 = \Gamma_1 \cdot 2300, \quad N_2\beta_2 = \Gamma_2 \cdot 2300,$$

откуда

$$\Gamma_1 = \frac{8,2 \cdot 5,6 \cdot 117}{2300} = 2,34, \quad \Gamma_2 = \frac{5,1 \cdot 5,6 \cdot 6}{2300} = 0,075,$$

или, соответственно, 0,84 и 0,027 ммол/г.

К конденсату, оставленному для контроля, также было добавлено 5,6 мл неактивной смеси, после чего в полученной смеси определялась удельная активность спирта и эфира. Результаты определения даны в табл. 1Г.

С другой стороны, вычисление  $\beta'_1$  и  $\beta'_2$  из величин  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  дает

$$\beta'_1 = \frac{(8,2 - 2,34) \cdot 2300}{(8,2 \cdot 5,6) + 8,2 - 2,34} = 260 \frac{\text{нмп}}{\text{ммл} \cdot \text{мг}}, \quad \beta'_2 = \frac{(5,1 - 0,075) \cdot 2300}{(5,1 \cdot 5,6) + 5,1 - 0,075} = 340 \frac{\text{нмп}}{\text{ммл} \cdot \text{мг}}.$$

Как видно, величины  $\beta'$ , вычисленные и полученные экспериментально (табл. 1Г), удовлетворительно согласуются между собой.

Парциальные давления спирта и эфира  $p_1$  и  $p_2$  в меченой смеси равнялись соответственно 0,62 и 0,38 атм. Тогда, принимая отношение  $\Gamma_1^m/\Gamma_2^m$  равным обратному отношению площадей (<sup>7</sup>), занимаемых молекулами спирта и эфира, имеем

$$z' = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \frac{\Gamma_1^m}{\Gamma_2^m} \frac{p_1}{p_2} = \frac{0,075}{2,34} \cdot 0,8 \cdot \frac{0,62}{0,38} = 0,04.$$

В работе Баласеану и Юлгерса (<sup>8</sup>) приводятся полученные другим методом относительные адсорбционные коэффициенты эфира (в отношении к спирту) на окиси алюминия для 225, 245 и 260°, равные соответственно 0,16; 0,29 и 0,4. Экстраполяция этих величин к 120° дает величину, близкую к найденной нами.

Поступило  
14 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 135, 160 (1942). <sup>2</sup> А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 5, 497. <sup>3</sup> А. А. Баландин, С. Л. Киперман, ЖФХ, 31, 141 (1957). <sup>4</sup> А. А. Баландин, М. Б. Нейман и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 157. <sup>5</sup> С. Л. Киперман, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2054. <sup>6</sup> А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 233. <sup>7</sup> С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, ИЛ, 1948, стр. 389. <sup>8</sup> J. C. Balasceanu, J. C. Yungers, Bull. Soc. Chim., 60, 476 (1951).

А. А. КРАСНОВСКИЙ и Г. П. БРИН

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ  $ZnO$  и  $TiO_2$   
В РЕАКЦИЯХ, ИДУЩИХ С ВЫДЕЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 II 1961)

Изучение реакций, при которых происходит фотохимическое выделение кислорода, представляет интерес на пути поисков искусственных моделей отдельных стадий фотосинтеза. Изолированные хлоропласты и гомогенаты листьев сохраняют способность к реакции Хилла — фотохимическому выделению кислорода воды, сопряженному с восстановлением окисного железа, хинона и других соединений. Однако реакции такого типа до сих пор не удавалось воспроизвести в искусственных системах. В настоящем сообщении описаны некоторые типы окислительно-восстановительных реакций, фотосенсибилизированных окисью цинка и двуокисью титана, при которых наблюдается выделение кислорода, в присутствии ряда окислителей — перманганата калия, хинона, соединений окисного железа. Опыты проводились при  $20^\circ$  в манометрических сосудах Варбурга из кварца и стекла, освещаемых со стороны дна сосуда ртутно-кварцевой лампой ПРК-4, заключенной в кварцевую трубку диаметром 5 см. Сосуды и источник света находились в водяной ванне прибора Варбурга. При ведении опытов в кварцевых манометрических сосудах действовал весь спектр лампы ПРК-4, в том числе линии ртути 256 и 313 мμ, в стеклянных сосудах эти линии задерживались стеклом и действовали группы ртутных линий 365 и 404 мμ.

Как известно, окись цинка и двуокись титана обладают поглощением в ультрафиолетовой части спектра (длинноволновая граница поглощения около 400 мμ). В исследованных реакциях компоненты также поглощают в этой области спектра, поэтому во всех случаях сопоставлялось прямое фотохимическое действие (без сенсибилизатора) и в присутствии окиси цинка и двуокиси титана. Опыты, в которых освещение вели в отсутствие окислителя в водных средах, приводили к незначительному поглощению кислорода в случае окиси цинка (которая сенсибилизирует образование перекиси водорода из воды и кислорода <sup>(1)</sup>). В присутствии двуокиси титана газообмен не изменялся. Чтобы проверить возможность наличия нестехиометрического кислорода в окиси цинка был поставлен следующий опыт: суспензия окиси цинка в воде помещалась в сосуд, в боковом отводе которого была 10% серная кислота. После термостатирования кислота приливалась и следили за газообменом, при этом в течение часа выделения газа отмечено не было. Возможность выделения  $CO_2$  была устранена тем, что в сосуд вставляли стаканчик со щелочью. Опыт, проведенный с свежeproкаленным углекислым цинком, также показал отсутствие нестехиометрического кислорода.

Большинство опытов проводили в атмосфере азота, освобожденного от следов кислорода пропусканием через систему поглотителей со щелочным гидросульфитом. В некоторых опытах варьировали pH путем использования воды, подкисленной и подщелоченной до определенного pH серной кислотой и раствором едкого натра. Буферные соли (фосфаты) тормозили реакцию.

Фотокалатитическое разложение перманганата калия. Выделение кислорода при действии ультрафиолетового света на растворы перманганата калия открыли в 1913 г. Мэтьюс и Деви <sup>(2)</sup>. Эта реакция была исследована в работе Райдила и Норриша <sup>(3)</sup>. Циммер-



ман <sup>(4)</sup> изучил изотопный состав выделяющегося кислорода и установил, что фотохимически выделяющийся кислород происходит из ионов  $\text{MnO}_4^-$ , а не из молекулы воды, и фотохимический акт поэтому заключается во внутримолекулярном переносе электрона от кислорода к иону марганца. Максимальный квантовый выход реакции наблюдался при 313 мμ.

Мы нашли, что введение окиси цинка и двуокиси титана в водные растворы перманганата калия сенсibiliзируют реакцию выделения кислорода в сторону длинных волн в область собственного поглощения сенсibiliзатора (до 400 мμ). Прямое фотохимическое выделение кислорода из  $\text{KMnO}_4$  в стекле было незначительным. В присутствии сенсibiliзаторов ( $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ ) в стеклянных сосудах наблюдалось интенсивное выделение кислорода (рис. 1), в кварцевых — значительное ускорение реакции, вообще идущей и в отсутствие сенсibiliзаторов (рис. 2).

Изменение рН в пределах от 4 до 10 мало влияло на фотохимическое выделение кислорода в растворах перманганата калия в кварцевых сосудах в отсутствие сенсibiliзаторов, что согласуется с представлением о внутримолекулярном переносе электрона. Однако на сенсibiliзированное  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  выделение кислорода несколько влияет величина рН, что связано, вероятно, с условиями блокирования активных центров на поверхности фотокатализатора.

О том, что выделяющийся газ действительно кислород, свидетельствовали опыты, проведенные в атмосфере азота в присутствии поглотителя кислорода — 2% раствора пирогаллола в 10% растворе  $\text{NaOH}$  (1 мл такого раствора в токе азота помещали в боковой отвод сосуда). В процессе опыта кислород поглощался, результаты показаны на рис. 1. Контрольные опыты с  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  в воде без  $\text{KMnO}_4$  калия не показали выделения кислорода.

Основываясь на опытах А. Н. Теренина и Е. К. Пуцейко <sup>(5)</sup>, показавших сенсibiliзацию фотопроводимости  $\text{ZnO}$  адсорбированными красителями, мы пытались использовать подобные адсорбаты с тем, чтобы сенсibiliзировать реакцию в видимой области спектра. Эти опыты, однако, не привели к положительным результатам. Мы пытались также сенсibiliзировать в красной области спектра разложение  $\text{KMnO}_4$  в ацетоновых и пиридиновых растворах хлорофилла, но и эти опыты не увенчались успехом, так же как попытка сенсibiliзировать разложение водных растворов  $\text{KMnO}_4$  коллоидным хлорофиллом и кристаллами фталоцианинов магния и меди, которые обладают фотосенсibiliзирующим действием при окислении аскорбиновой кислоты <sup>(6)</sup>.

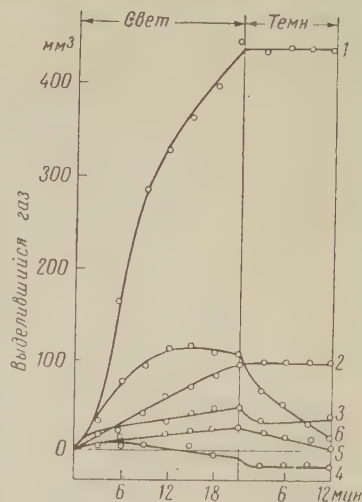
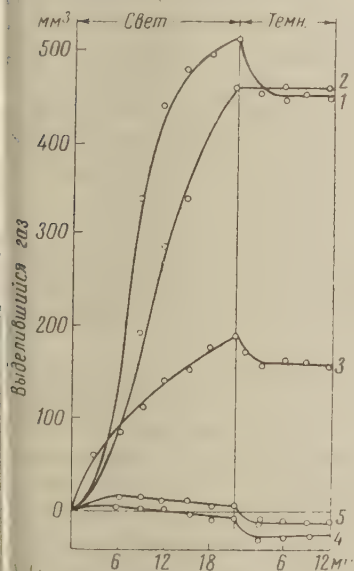


Рис. 1. Фотосенсibiliзированное  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  выделение кислорода из растворов перманганата калия при освещении лампой ПРК-4 в стеклянных сосудах при 20° (5 мг  $\text{KMnO}_4$ , 30 мг  $\text{ZnO}$  или  $\text{TiO}_2$  и 10 мл воды). 1 —  $\text{KMnO}_4 + \text{ZnO}$ ; 2 —  $\text{KMnO}_4 + \text{TiO}_2$ ; 3 —  $\text{KMnO}_4$ ; 4 —  $\text{ZnO}$ , 5 —  $\text{TiO}_2$ ; 6 —  $\text{KMnO}_4 + \text{ZnO}$  раствор, щелочного пирогаллола в боковом отводе



ис. 2. То же, что на рис. 1, в кварцевых сосудах



Так как  $\text{ZnO}$  сенсibilизирует образование перекиси водорода (<sup>1</sup>), то казалось бы, что выделение кислорода могло бы идти «в объеме» за счет взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{KMnO}_4$ . Однако против этого механизма говорит тот факт, что реакция идет и в отсутствие кислорода не менее, а более эффективно и что двуокись титана, которая не способна сенсibilизировать образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тем не менее активна в случае разложения перманганата калия.

Фотосенсibilизированное выделение кислорода в присутствии феррицианида калия. Опыты

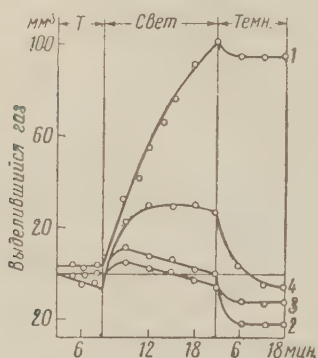


Рис. 3. Фотосенсibilизированное  $\text{ZnO}$  выделение кислорода из растворов  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  при освещении лампой ПРК-4 в стеклянных сосудах при  $20^\circ$  в атмосфере азота (15 мг  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 500 мг  $\text{ZnO}$  и 10 мл воды). 1 —  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ZnO}$ ; 2 —  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; 3 —  $\text{ZnO}$ ; 4 —  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ZnO}$  (1 мл раствора 2% пирогаллола в 10%  $\text{NaOH}$ , в боковом отводе), в сосуде в этом случае 9 мл воды

проводили в стеклянных сосудах в атмосфере азота. Соотношение между  $\text{ZnO}$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  сильно влияет на эффективность процесса. При большой концентрации  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  происходит экранирование  $\text{ZnO}$  от действия света. Оптимальные соотношения в наших условиях опытов 500 мг  $\text{ZnO}$  и 15 мг  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в 10 мл воды. Опыты проводили также в присутствии поглотителей — щелочи и щелочного пирогаллола. В присутствии одной щелочи газообмен не изменялся.

Из рис. 3 видно, что выделяющийся газ поглощается пирогаллолом и поэтому является кислородом. За 30 мин. освещения выделяется до 100 мм³ кислорода, что составляет около 0,1 мол. на 1 мол.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . В присутствии двуокиси титана в этих условиях не удалось наблюдать выделения кислорода.

Фотосенсibilизированное выделение кислорода в присутствии хинона. При освещении водных растворов хинона в стеклянных и кварцевых сосудах мы не смогли наблюдать прямого фотохимического выделения кислорода. Введение окиси цинка или двуокиси титана

на в стеклянные сосуды приводило к образованию газа при освещении в атмосфере азота. Однако значительная часть газа поглощалась раствором щелочи, тогда как щелочной пирогаллол поглощал на 20—30% больше газа (рис. 4). Таким образом, при фотореакции выделяется смесь углекислоты и кислорода приблизительно в отношении 2 : 1. В контрольных опытах с одной окисью цинка, одним хиноном и одними поглотительными растворами не наблюдалось выделения газа. Введение гидрохинона в хинон подавляло выделение кислорода. В присутствии воздуха наблюдалось фотосенсibilизированное окисление хинона и гидрохинона. Вероятно, при реакции без воздуха первично образующиеся радикалы  $\text{OH}$  приводят к частичному деструктивному окислению хинона или промежуточно образуемых семихинонов. Эта побочная реакция весьма эффективна, и, по-видимому, лишь меньшая часть радикалов  $\text{OH}$  успевает рекомбинировать с выделением кислорода на поверхности окиси цинка.

О механизме реакции. В области возбуждения поглощающих как фотокатализаторы, так и окислители. Поэтому в изученных системах нет сенсibilизации в «чистом» виде и следует говорить о фотокаталитическом действии окиси цинка и двуокиси титана, хотя в контрольных опытах в стеклянных сосудах прямое фотохимическое действие было незначительным. Можно представить себе следующие типы механизма этих реакций: 1) элементарный процесс идет в объеме, и фотокатализатор «выбирает» фотопродукты, предотвращая быструю обратимость первичных стадий; 2) фотореагируют молекулы, адсорбированные на поверхности катализатора при возбуждении в области их собственного поглощения; 3) фотокатализатор

поглощает свет и приводит к фотосенсибилизированному окислению — восстановлению реагирующих молекул, адсорбированных на его поверхности. Для решения этих вопросов нужно измерить «спектр действия» изученных реакций. По нашему мнению, наиболее вероятен механизм, согласно которому фотохимический перенос электрона идет через катализатор-полупроводник, так как реакции этого типа идут и с веществами, не обладающими поглощением в области возбуждающего света (<sup>1</sup>).

Оксид цинка и двуокись титана представляют собой полупроводники, при освещении которых происходит разделение зарядов — электрона и дырки. При действии света на поверхности сенсибилизатора возможно образование электронодонорных и электроноакцепторных центров (<sup>7</sup>). Вероятные элементарные стадии реакции заключаются в восприятии электрона электроноакцепторным компонентом ( $MnO_4^-$ , хинон,  $Fe^{+++}$ ) и отдаче электрона электронодонорным компонентом ( $OH-H_2O$ ) в «дырку» с промежуточным образованием гидроксильных радикалов. В опытах Г. А. Корсуновского (<sup>8</sup>) было показано, что при освещении водной суспензии окиси цинка в вакууме в присутствии бензола и электроноакцепторного красителя — метиленового голубого образуется фенол. Это свидетельствует об образовании гидроксильных радикалов, реагирующих с бензолом (<sup>9</sup>).

На основании наших опытов следует предположить, что первичные фотопродукты (вероятно, гидроксильные радикалы) могут рекомбинировать на поверхности фотокатализатора с выделением кислорода. Механизм описанных нами реакций нуждается в углубленном изучении.

В заключение следует указать на то, что фотокаталитическое действие окиси цинка и двуокиси титана отличалось у различных препаратов этих соединений. Известно, что активность фотокатализаторов этого типа зависит от удельной поверхности, структуры, микропримесей тяжелых металлов (<sup>7</sup>).

В опытах использовалась окись цинка *pro anal.* от Мерка (<sup>1</sup>), четыре образца муфельных цинковых белил (II) и  $ZnO$ , полученное прокаливанием х. ч.  $ZnCO_3$  при  $700^\circ$  (III), двуокись титана чистая Шеринг-Кальбаум (IV), титановые белила со структурой анатаза (V). В реакции выделения кислорода из  $KMnO_4$  активность была большей у всех изученных препаратов фотокатализаторов. В реакции с  $K_3Fe(CN)_6$  наиболее активны были образцы  $ZnO$  (I), менее активны (II) и неактивны (III). На рисунках приведены опыты с  $ZnO$  (I) и  $TiO_2$  (IV).

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
2 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Vaur, C. Neuweiler, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 901 (1927). <sup>2</sup> J. H. Matthews, L. H. Dewey, *J. Phys. Chem.*, **17**, 211 (1913). <sup>3</sup> E. Rideal, R. Norrish, *Proc. Roy. Soc. London*, **103**, 336 (1923). <sup>4</sup> G. Zimmerman, *J. Chem. Phys.*, **23**, 825 (1955). <sup>5</sup> Е. К. Пущейко, А. Н. Теренин, *ЖФХ*, **23**, 676 (1949); *ДАН*, **90**, 1005 (1953). <sup>6</sup> А. А. Красновский, Г. П. Брин, *ДАН*, **53**, 447 (1946). <sup>7</sup> А. А. Красновский, Диссертация, Моск. хим.-технолог. инст. им. Д. И. Менделеева, 1940; *Проблемы кинетики и катализа*, **8**, Изд. АН СССР, 1955, стр. 40. <sup>8</sup> Г. А. Корсуновский, *Проблемы фотосинтеза*, Изд. АН СССР, 1959, стр. 87; *ЖФХ*, **34**, 10 (1960). <sup>9</sup> F. Framer, G. Stein, J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1949 3241.

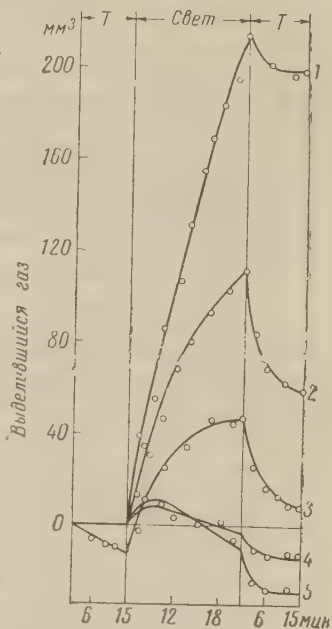


Рис. 4. Фотосенсибилизированное  $ZnO$  выделение кислорода из растворов хинона в стеклянных сосудах при освещении лампой ПРК-4 при  $20^\circ$  в атмосфере азота (15 мг хинона, 500 мг  $ZnO$  и 10 мл воды). 1 — хинон +  $ZnO$ ; 2 — хинон +  $ZnO$  + КОН в боковом отводе; 3 — хинон +  $ZnO$ , раствор щелочного пирагаллола в боковом отводе; 4 — хинон; 5 —  $ZnO$

Член-корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ, О. А. ПТИЦЫНА  
и М. Ф. ТУРЧИНСКИЙ

# МЕТОД ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ ДИАРИЛЬНЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ СОЛЕЙ ДИАРИЛИДОНИЯ С ДВУХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ

Из реакционной смеси, образующейся при разложении ряда несимметричных диарилйодониевых солей порошком олова в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , нами ранее были выделены диарильные оловоорганические соединения, содержащие более электроноакцепторные радикалы (<sup>1</sup>). Вместе с тем не была исключена возможность перехода на олово и второго, т. е. менее электроноакцепторного радикала. Однако соединения с этими радикалами могли образоваться в таких малых количествах, что выделение их с помощью обычных методов было бы затруднительно. Для того чтобы выяснить вопрос, не переходят ли на олово оба радикала из несимметричных йодониевых солей, мы применили для анализа реакционной смеси разработанный нами метод хроматографии оловоорганических соединений на бумаге. Следует заметить, что в литературе отсутствуют какие-либо данные о применении метода хроматографии на бумаге для разделения диарильных оловоорганических соединений. Поэтому вначале нами были найдены условия разделения заведомых диарильных оловоорганических соединений.

Заведомые симметричные диарильные оловоорганические соединения разделялись на бумаге (хроматографическая бумага ленинградской фабрики, быстروفилтующая), пропитанной 10% раствором оливкового масла в петролейном эфире. Подвижной фазой служили растворы метилового спирта в 1 N HCl. Высушенные на воздухе хроматограммы проявлялись насыщенным раствором дифенилкарбазона в 50% водном метиловом спирте. Этот реактив дает с диарильными оловоорганическими соединениями пурпурную окраску. Значения относительных подвижностей ( $R_f$ ) симметричных оловоорганических соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1\*

Значения  $R_f$  симметричных оловоорганических соединений при различных концентрациях  $\text{CH}_3\text{OH}$  в подвижной фазе (при 20°C)

$\text{Ar}_2\text{SnCl}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$ , %				
	20	30	40	50	60
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	0,33	0,40	0,50	0,60	—
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	0,33	0,07	0,15	0,29	—
$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	0,04	0,10	0,19	0,34	—
$(n\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	0,01	0,02	0,14	0,24	0,38
$(n\text{-J C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	—	0,02	0,04	0,11	0,20
$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	—	0,23	0,31	0,50	—
$(n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	0,19	0,29	0,48	0,70	—
$(m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$	0,23	0,38	0,55	0,75	—

\*  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$  имеют во всех случаях значение  $R_f$  0,80 — 0,90

Далее, при разложении смеси двух симметричных диарилйодониевых солей  $\text{Ar}_2\text{JCl}$  и  $\text{Ar}'_2\text{JCl}$  двухлористым оловом или (в том случае, когда такие



йодониевые соли были недоступны) реакцией между двумя различными симметричными ртутноорганическими соединениями  $\text{Ag}_2\text{Hg}$  и  $\text{Ag}'_2\text{Hg}$  с двухлористым оловом по К. А. Кочешкову и А. Н. Несмеянову <sup>(2)</sup> были получены смеси, содержавшие несимметричные оловоорганические соединения типа  $\text{AgAg}'\text{SnCl}_2$ . Продукты реакции разделялись методом хроматографии на бумаге в тех же условиях, что и симметричные оловоорганические соединения. При этом на хроматограммах были обнаружены три пятна. В каждом случае верхнее и нижнее пятна обладали теми же значениями  $R_f$ , что и соответствующие симметричные оловоорганические соединения, нанесенные на ту же хроматограмму. Среднее пятно, очевидно, соответствовало несимметричному диарильному оловоорганическому соединению. Полученные этим путем значения  $R_f$  несимметричных диарильных оловоорганических соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения  $R_f$  несимметричных диарильных оловоорганических соединений при различных концентрациях метилового спирта в подвижной фазе

$\text{AgAg}'\text{SnCl}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$ , %			
	20	30	40	50
$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5) \text{SnCl}_2^*$	—	0,20	0,33	0,45
$(n\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5) \text{SnCl}_2^*$	—	0,11	0,22	0,39
$(n\text{-JC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5) \text{SnCl}_2^{**}$	0,05	0,11	0,20	0,34
$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5) \text{SnCl}_2^*$	—	0,31	0,42	—
$(n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCO}, \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4) \text{SnCl}_2^{**}$	—	—	0,39	0,62
$(n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5) \text{SnCl}_2^{**}$	0,25	—	—	—
$(n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4, n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) \text{SnCl}_2^{**}$	—	0,15	0,29	—
$(m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4, n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) \text{SnCl}_2^*$	—	0,18	0,32	—

\* Соединение получено разложением смеси двух симметричных йодониевых солей.

\*\* Соединение получено по методу Несмеянова и Кочешкова <sup>(2)</sup> взаимодействием двух симметричных ртутноорганических соединений.

Метод хроматографии на бумаге был применен для анализа диарильных оловоорганических соединений, образующихся при разложении несимметричных йодониевых солей двухлористым оловом. Реакция проводилась двумя различными способами: 1) в присутствии порошка металлического олова в ацетоне (условия, описанные в нашей предыдущей работе <sup>(1)</sup>) и 2) без металлического олова в спирте \*.

Для идентификации образующихся оловоорганических соединений на хроматограмму наносилась в качестве свидетеля смесь соответствующих симметричных и несимметричных соединений, полученная описанным выше способом. Оказалось, что в обоих случаях, как с металлическим оловом, так и без него, образуются одни и те же смеси оловоорганических соединений; результаты анализа этих смесей приведены в табл. 3. Как видно из этой таблицы, только при разложении хлористого  $m$ -карбэтоксидифенилйодония на олово переходит один радикал из несимметричной диарилйодониевой соли. Во всех остальных случаях оба радикала несимметричной йодониевой соли в той или иной степени переходили на олово. Методом количественной хроматографии на бумаге (элюирование пятен раствором дифенилкарбазона в  $n$ -ксилоле и колориметрирование при  $\lambda$  550 Å) было изучено соотношение количеств оловоорганических соединений, образующихся при разложении несимметричных диарилйодониевых солей. Результаты представлены в табл. 3.

Полученные данные указывают, что зависимость степени перехода того или иного радикала из несимметричной йодониевой соли на олово от его строения носит сложный характер и сравнительно мало зависит от его электронодонорных или электроноакцепторных свойств.

\* Предварительно нами было показано, что при разложении ряда симметричных йодониевых солей двухлористым оловом в спирте получаются с хорошим выходом симметричные диарильные оловоорганические соединения:  $2\text{Ag}_2\text{JCl} + 2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SnCl}_2 + \text{SnCl}_4 + 2\text{ArJ}$ .



Результаты хроматографического анализа смесей оловоорганических соединений, образующихся при разложении несимметричных солей диарилбодония как двухлористыми оловом, так и порошком олова с двухлористым оловом

Исходная диарилбодониевая соль	Образовавшиеся оловоорганические соединения и их соотношение (в скобках)	
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (1)
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (1)
$n\text{-JC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$n\text{-JC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (1)
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}^*$	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (1)
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}^*$	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (1, 9)	$(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ (0, 25)
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (0, 5)
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$
$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	
$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	
$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	
	Других соединений не обнаружено	
$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}$	$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ (2)	$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ (1)

\* Определение производилось через час после начала реакции. Через сутки в реакционной смеси находились лишь незначительные количества оловоорганических соединений, содержащих анизильные радикалы.

Следует отметить, что соединения олова, содержащие анизильный радикал, обладают малой стойкостью и разлагаются в реакционной среде. Этим объясняются результаты, полученные в нашей предыдущей работе <sup>(1)</sup> по разложению несимметричных диарилйодониевых солей двуххлористым оловом, так как все исходные несимметричные йодониевые соли (за исключением хлористого *n*-карбэтоксидифенилйодония), разложение которых было нами изучено, содержали *n*-анизильный радикал. Анизильные оловоорганические соединения, по-видимому, разложились как в ходе самой реакции, так и в процессе обработки реакционной смеси. Выделены же были только более устойчивые оловоорганические соединения с более электроноакцепторным радикалом.

## Экспериментальная часть

Методика проведения анализа смеси диарильных оловоорганических соединений методом хроматографии на бумаге. Хроматографическая бумага (ленинградской фабрики, быстрофильтрующая) пропитывалась 10% раствором оливкового масла в петролейном эфире. По испарении петролейного эфира на нее наносились растворы диарильных оловоорганических соединений в метиловом спирте (1—10γ). Для разделения использовались растворы метилового спирта в 1 *N* HCl. Хроматографирование велось восходящим методом, длина пробега фронта растеорителя составляла 20—50 см. Затем хроматограмма высушивалась на воздухе в течение 2—3 час. или током горячего воздуха и опрыскивалась насыщенным раствором дифенилкарбазона в 50% водном метиловом спирте. Диарильные оловоорганические соединения проявились в виде пурпурных пятен. После высыхания хроматограммы пятна бледнеют, но снова появляются при смачивании хроматограммы водой. Минимальные открываемые количества для  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  0,5 γ, оптимальные 5—10 γ.

Определение соотношения диарильных оловоорганических соединений, образующихся при взаимодействии несимметричных солей йодония с двуххлористым оловом. На полоску хроматографической бумаги шириной в 10—20 см и длиной в 30—50 см наносились 2—4 пробы в виде полосок приблизительно в 1 см. После разделения часть хроматограммы с первой пробой использовалась для определения положения пятен оловоорганических соединений. Затем из еще влажной хроматограммы (после 5—7-минутной сушки на воздухе) вырезались участки, содержащие разделенные оловоорганические соединения, и заливались в колориметрических пробирках 6 мл насыщенного раствора дифенилкарбазона в *n*-ксилоле. Интенсивность возникающей пурпурной окраски измерялась через сутки на спектрофотометре СФ-4 при длине волны λ 550 Å.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 III 1961

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, О. А. Птицына, М. Ф. Турчинский, Научн. докл. Высш. школы, Хим. и хим. технология, № 1, 138 (1959). <sup>2</sup> К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 62, 1795 (1930); К. А. Kozeschkow, A. N. Nesmejanow, Ber., 63, 2496 (1930); К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 1, 220 (1931); К. А. Kozeschkow, A. N. Nesmejanow, Ber., 64, 629 (1931); И. Т. Эскин, А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, ЖОХ, 8, 35 (1938).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. СМЕРНОВА, А. А. КУБАСОВ и К. В. ТОПЧИЕВА

ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ОКСИД АЛЮМИНИЯ РАСТВОРАМИ  
БЕНЗОЛА, ЦИКЛОГЕКСАНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА В *n*-ГЕПТАНЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 II 1961)

Изучение адсорбции различных углеводородов на окисных контактах представляет большой интерес как для понимания гетерогенных каталитических процессов, так и для хроматографического разделения смесей углеводородов. Измерения изотерм адсорбции паров и растворов бензола, циклогексана и циклогексена на окиси алюминия, опубликованные в <sup>(1-3)</sup> и в данной работе, дали возможность определить расположение молекул этих углеводородов на поверхности адсорбента и рассчитать их молекулярные характеристики.

Было установлено, что при адсорбции на окиси алюминия с ростом концентрации циклогексена его молекулы изменяют свою ориентацию на поверхности катализатора. Из плоского положения относительно поверхности окиси алюминия они поворачиваются на ребро, двойной связью к поверхности, причем с ростом температуры адсорбции и приближением ее к температуре каталитической изомеризации циклогексена для такой переориентировки требуется все меньшая концентрация молекул циклогексена на поверхности. По всей вероятности, реберная ориентация молекул циклогексена предшествует его каталитическому превращению. Адсорбционные изотермы бензола и циклогексана, измеренные в тех же условиях, показали, что молекулы этих углеводородов располагаются основной плоскостью кольца параллельно поверхности катализатора.

Дальнейшему развитию адсорбционных исследований способствует изучение энергетических свойств адсорбированных молекул тех же углеводородов. С этой целью нами были измерены теплоты смачивания поверхности окиси алюминия чистыми жидкостями: бензолом, циклогексаном и циклогексеном и их растворами в *n*-гептане. Изотермы теплот смачивания сопоставлялись с адсорбционными изотермами.

Адсорбентом служил промышленный катализатор — черенковая окись алюминия с удельной поверхностью 250 м<sup>2</sup>/г и преимущественным радиусом пор 40 Å <sup>(4)</sup>. Для калориметрических опытов адсорбент был измельчен и отобрана фракция 0,1—0,25 мм. Порошок отмывался бидистиллатом от пыли, сушился и прокаливался при 500° в течение 5 час. Затем он взвешивался в калориметрических ампулах и откачивался в вакууме при постепенном нагреве до 200° и давлении около 5·10<sup>-5</sup> мм рт. ст.

Химически чистые *n*-гептан, циклогексан и предварительно вымороженный криоскопически чистый бензол многократно перегонялись над металлическим натрием на ректификационной колонке эффективностью 70 т. т. Циклогексен, полученный каталитической дегидратацией циклогексанола над серноокислым магнием <sup>(5)</sup>, очищался подобным же образом. Константы использованных углеводородов совпадали с литературными данными <sup>(6,7)</sup>. Все очищенные углеводороды хранились над прокаленной при 500° черен-

ковой окисью алюминия и перед опытом добавочно осушались свежепрокаленной порцией окиси алюминия.

Измерения теплот смачивания проводились на калориметре с постоянным теплообменом, аналогичном описанному под № 2 в работе (8) \*. Калориметр имел температурную чувствительность  $1-5 \cdot 10^{-5}^{\circ}$  и калориметрическую чувствительность  $2-4 \cdot 10^{-3}$  кал. Методика работы была подобна описанной в (9).

Во избежание следов влаги, помимо тщательного предварительного обезвоживания исследуемых углеводородов, калориметр перед опытом продувался воздухом, осушенным концентрированной серной кислотой и прокаленными хлористым кальцием и силикагелем.

В калориметрическом опыте разбивались последовательно 3 ампулы с окисью алюминия, первая из которых, особенно при работе с бензолом, давала завышенный результат за счет следов воды; две другие ампулы, как правило, давали совпадающие значения. Теплоты смачивания рассчитывались по данным двух последних ампул. После опыта проводились три калировки теплоемкости калориметра и определялась равновесная концентрация раствора. Она измерялась интерферометрически по построенным ранее калибровочным кривым каждой из исследованных систем. Точность измерения теплоты смачивания составляла  $\pm 5\%$ .

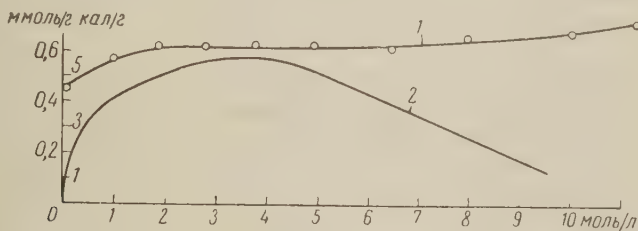


Рис. 1. Изотермы теплот смачивания (1) и адсорбции (2) бензола из растворов в *n*-гептане на черенковой окиси алюминия при 20°

Результаты калориметрических измерений теплот смачивания черенковой окиси алюминия при 20° чистыми углеводородами: бензолом, циклогексаном, циклогексеном и *n*-гептаном — приведены в табл. 1.

Измеренные теплоты смачивания черенковой окиси алюминия растворами бензола, циклогексана и циклогексена в *n*-гептане при 20° во всем интервале концентраций от чистого *n*-гептана до чистого изоциклического углеводорода даны на рис. 1, 2 и 3.

Из данных табл. 1 видно, что выраженные в калориях на 1 г адсорбента теплоты смачивания поверхности окиси алюминия чистыми углеводородами: ароматическим — бензолом и цикленом — циклогексеном — близки друг другу. При переходе к циклану — циклогексану величина теплоты смачивания уменьшается, а для алкана — *n*-гептана она имеет наименьшую величину. Более высокая, чем у *n*-гептана, энергия взаимодействия молекул бензола, циклогексена и циклогексана с поверхностью окиси алюминия объясняет вытеснение последними молекул *n*-гептана с поверхности данного адсорбента при адсорбции жидких бинарных смесей этих углеводородов с *n*-гептаном.

\* Авторы приносят глубокую благодарность В. Ф. Киселеву и К. Г. Красильникову, предоставившим возможность пользоваться калориметрической установкой.



Однако, чтобы судить об энергетических свойствах поверхности черенковой окиси алюминия, следует учесть различную адсорбируемость исследованных углеводородов на катализаторе \*.

На рис. 1, 2 и 3 приведены адсорбционные изотермы бензола <sup>(2)</sup>, циклогексана и циклогексена <sup>(3)</sup> из растворов в *n*-гептане, снятые при той же температуре, что и теплоты смачивания. Найденные из изотерм количества молекул углеводородов, адсорбированных в плотном монослое, позволяют

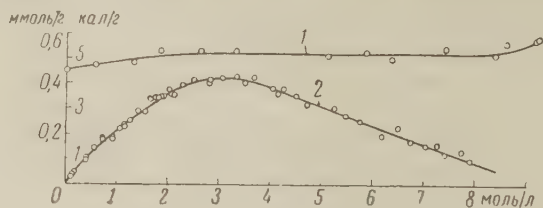


Рис. 2. Изотермы теплот смачивания (1) и адсорбции (2) циклогексана из растворов в *n*-гептане на черенковой окиси алюминия при 20°

рассчитать значения теплот смачивания, отнесенные к 1 молю адсорбированного углеводорода (табл. 1). При этом оказывается, что из трех изученных, помимо *n*-гептана, углеводородов меньшее количество тепла выделяется при смачивании поверхности окиси алюминия адсорбированным молекул

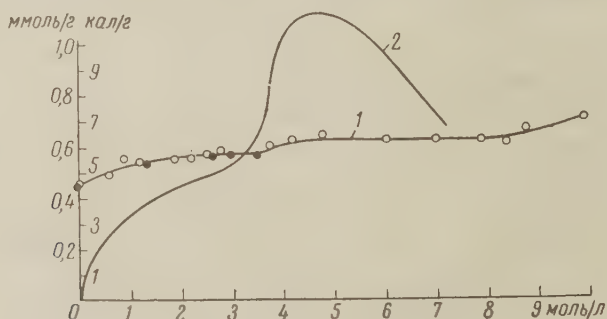


Рис. 3. Изотермы теплот смачивания (1) и адсорбции (2) циклогексана из растворов в *n*-гептане на черенковой окиси алюминия при 20°. Черными кружками обозначены опыты, проведенные на новой калориметрической установке, собранной нами по образцу калориметра <sup>(ε)</sup>

циклогексана. Величины теплот смачивания, рассчитанные на 1 моль адсорбированных бензола и циклогексана, не сильно разнятся друг от друга. Причина этого явления будет обсуждена позднее.

Рассмотрим приведенные на рис. 1 и 2 изотермы теплот смачивания растворами бензола и циклогексана в *n*-гептане черенковой окиси алюминия. Ход этих кривых подобен описанным в литературе <sup>(10)</sup> и совпадает с опытными адсорбционными изотермами. Из рис. 1 и 2 видно, что изотермы теплот смачивания имеют подъем в области малых концентраций, для бензола более крутой, чем для циклогексана. Затем в широкой области концентраций идет выделение почти постоянного количества тепла. В конце изотермы, когда концентрация раствора становится близкой к чистому бензолу или циклогексану, теплота возрастает до значения, равного теплоте смачивания чистым углеводородом. В случае бензола и циклогексана подъем на изо-

\* Малая разница в значениях теплот смачивания компонентов раствора не позволяет с достаточной точностью <sup>(9)</sup> рассчитать дифференциальные величины теплот адсорбции из исследованных растворов.

термах теплот смачивания в области малых концентраций совпадает с подъемом на изотермах адсорбции, изображенных на этих же рисунках. Этот подъем соответствует процессу формирования монослоя более сильно адсорбирующимся компонентом при росте его концентрации в растворе. После заполнения монослоя рост теплоты смачивания прекращается. Это еще раз подтверждает мономолекулярность адсорбции данных углеводов из растворов. Рост теплоты в области концентраций, близких к чистым жидкостям, наблюдался для некоторых систем ранее <sup>(10)</sup>, однако объяснить его пока трудно.

Изотерма теплот смачивания циклогексена из растворов в *n*-гептане на череновой окиси алюминия (рис. 3) при малых концентрациях и концентрациях, близких к предельной, имеет вид, подобный разобранным выше изотермам. Но, в отличие от изотерм теплот смачивания для бензола и циклогексана, она имеет ступеньку в области концентраций около 2,6 моль/л. На адсорбционной изотерме циклогексена в той же области концентраций наблюдается перегиб, объясненный переориентировкой молекул циклогексена на поверхности окиси алюминия из плоского положения в реберное <sup>(2)</sup>. Сопоставление этих двух изотерм показывает, что измеренные калориметрически теплоты смачивания согласуются с представлением о переориентировке молекул циклогексена. Теплота, выделяющаяся в области концентраций до 2,6 моль/л, по-видимому, соответствует смачиванию поверхности окиси алюминия плоско ориентированными молекулами циклогексена. При более высокой концентрации она определяется энергией взаимодействия с поверхностью реберно ориентированных молекул циклогексена. Величина теплоты смачивания циклогексена, составляющая 4,6 ккал/моль при реберной ориентации его молекул, при плоском расположении приблизительно вдвое больше.

Из литературы известно, что наибольшей каталитической активностью на окиси алюминия из рассмотренных углеводов обладает циклогексен, каталитическая изомеризация которого происходит уже при 40° <sup>(3)</sup>, и при предкаталитической температуре (30°), как показали адсорбционные исследования, основная часть молекул циклогексена ориентирована ребром к поверхности. Мы полагаем, что с этим связано уменьшение теплоты смачивания циклогексеном поверхности окиси алюминия при переходе из плоского положения в реберное, являющееся, по-видимому, предкаталитическим.

Бензол и циклогексан менее активны на окиси алюминия и испытывают каталитические превращения лишь при высоких температурах <sup>(11-13)</sup>. Эти углеводороды, как показывают результаты наших калориметрических измерений, имеют на окиси алюминия более высокие значения теплот смачивания.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

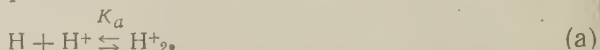
- <sup>1</sup> К. В. Топчиева, ЖФХ, 27, 411 (1953). <sup>2</sup> И. В. Смирнова, К. В. Топчиева, Вестн. Моск. ун-в., № 2, 233 (1958). <sup>3</sup> И. В. Смирнова, К. В. Топчиева, ДАН, 123, 316 (1958). <sup>4</sup> И. В. Смирнова, К. В. Топчиева, П. П. Милькова, ЖФХ, 32, 43 (1958). <sup>5</sup> А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк и др., ДАН, 114, 773 (1957). <sup>6</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел, 1953. <sup>7</sup> E. P. Carr, H. Stücklen, J. Chem. Phys., 6, № 2, 55 (1938). <sup>8</sup> А. В. Киселев, В. Ф. Киселев и др., Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. 1, 68 (1950). <sup>9</sup> А. Д. Рунов, А. В. Киселев и др., ЖФХ, 23, 1005 (1949). <sup>10</sup> F. E. Bartell, J. Fu, J. Phys. Chem., 33, 1758 (1929). <sup>11</sup> В. Ипатьев, Н. Довгалевиц, ЖРФХО, 43, 1431 (1911). <sup>12</sup> В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сивова, ЖПХ, 9, 269 (1936). <sup>13</sup> Oda, Sci. papers Instr. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 17, 32 (1938).

В. Н. ШУБИН и П. И. ДОЛИН

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА ВЫХОД  
РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 II 1961)

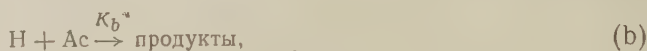
До последнего времени зависимость выхода радиационнохимических реакций от кислотности качественно объяснялась на основе постулирования чрезвычайно подвижных равновесий типа



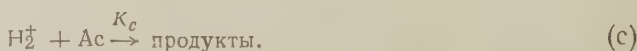
Тогда концентрации продуктов целиком определяются условиями равновесия и не зависят от протекания реакций, в которых они исчезают. Следовательно, на графике  $G_{\text{превр}} - f(\text{pH})$  должна наблюдаться некоторая область, ниже которой Н-атомы реагируют в виде  $\text{H}_2^+$ , а выше — в виде свободных Н-атомов. В области рН, близкой к  $\text{p}K_a$  должно наблюдаться резкое изменение выхода. Действительно, в ряде работ (<sup>1-4</sup>) наблюдалась подобная картина, однако в растворах различных веществ были получены разные значения  $\text{p}K_a$  (от 0 до 3 \*), что необъяснимо с указанной точки зрения. Нельзя также с этой точки зрения объяснить наблюдающуюся зависимость выхода от концентрации акцептора, причем она обычно количественно мало отличается от зависимости  $G_{\text{превр}}$  от рН.

Эти затруднения заставили некоторых исследователей для объяснения наблюдающихся закономерностей привлекать реакции с отрицательным («полярон») и положительным ионами воды.

Указанные затруднения отпадают, если предположить, что акцептор может конкурировать с ионом  $\text{H}^+$  за Н-атомы:



а также с реакцией диссоциации  $\text{H}_2^+$ ;



В этом случае равновесие (а) будет нарушаться вследствие наложения на него реакций радикалов и ион-радикалов с акцепторами. Очевидно, такой механизм качественно может объяснить различную зависимость выхода от рН раствора и концентрации акцепторов в разных системах. Целесообразно применить этот механизм для количественного описания кинетики окисления и восстановления смеси ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе, насыщенном  $\text{H}_2$  под давлением, в зависимости от рН раствора. Эта система обладает высокой чувствительностью к изменению рН и концентрации раствора и позволяет провести сопоставление с ранее полученными данными (<sup>6</sup>). С этой целью были измерены выходы окисления  $\text{Fe}^{2+}$  при действии  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  на растворы смеси ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , насыщенные  $\text{H}_2$  под давлением, при различной кислотности среды. Кроме того была сделана попытка таким же образом описать результаты, полученные рядом авторов (<sup>1-4</sup>) для зависимости  $G_{\text{превр}}$  от рН.

\* В работе Аллана и Сколса (<sup>5</sup>) по радиолизу изопропилового спирта было получено значение  $\text{p}K_a \approx 5$ . Мы не рассматриваем здесь этой работы, так как авторы не приводят обоснованного механизма радиолиза, без чего невозможна количественная обработка экспериментальных данных.



Стеклянная ячейка и процедура насыщения раствора водородом были подробно описаны ранее (7). Растворы готовились из реактивов марки х. ч. на дважды перегнанной воде. Растворы перхлоратов готовились растворением спектрально чистого железа в  $\text{HClO}_4$  с последующим разбавлением стандартных растворов до нужной концентрации. Мощность дозы  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  составляла  $\sim 1,75 \cdot 10^{15}$  эв/см<sup>3</sup>·сек. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  определялась спектрофотометрически с *o*-фенантролином.

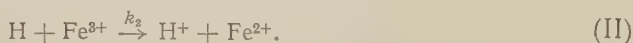
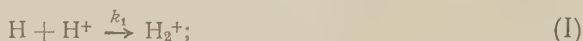
Зависимость выхода окисления от концентрации  $\text{H}^+$  дана в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

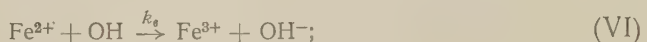
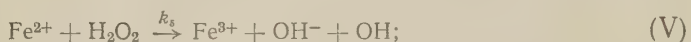
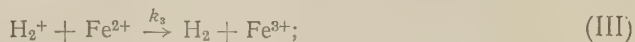
Зависимость  $G(\text{Fe}^{3+})$  от концентрации  $\text{H}^+$   
 $[\text{Fe}^{3+}] \simeq 10^{-3} \text{M}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] \simeq 10^{-3} \text{M}$ ;  $P_{\text{H}_2} = 100$  атм.

Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/л	0,4	0,14	0,029	0,005
$G(\text{Fe}^{3+})$ , мол/100 эв	6,5	2,9	0	—4
Конц. $\text{HClO}_4$ , моль/л	0,5	0,2	0,045	$10^{-2}$
$G(\text{Fe}^{3+})$ , мол/100 эв	1	—1,25	—4	—4,8

Определения проводились в растворах серной и хлорной кислот. Изменение начальных концентраций не превышало 10%. Снижение выхода окисления с повышением рН связано с конкуренцией реакций:



Принимая, что начальный выход  $\text{Fe}^{2+}$  в данной системе определяется протеканием реакций (I), (II), а также



получим уравнение

$$1 + \frac{k_1 [\text{H}^+]}{k_2 [\text{Fe}^{3+}]} / \left( 1 + \frac{k_4}{k_3 [\text{Fe}^{2+}]} \right) = \frac{2 [G_{\text{H}} + (G_{\text{OH}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2}) / (1 + k_6 [\text{Fe}^{2+}] / k_7 [\text{H}_2])]}{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G(\text{Fe}^{3+})} \equiv \frac{2\alpha}{A - G(\text{Fe}^{3+})}. \quad (1)$$

Выражение в правой части должно являться линейной функцией величины отношения  $[\text{H}^+]/[\text{Fe}^{3+}]$ . Графическое решение уравнения (1) по данным табл. 1 представлено на рис. 1. Для сравнения там же дано графическое решение уравнения (1) по данным (6) о зависимости  $G(\text{Fe}^{3+})$  от  $[\text{Fe}^{3+}]$  в 0,8 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Совпадение этих данных очевидно, что позволяет утверждать правильность принятого механизма.

Известно, что в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ион  $\text{Fe}^{3+}$  существует в виде комплексов, которые, вероятно, менее реакционноспособны (8), чем свободные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому мы определили зависимость выхода от  $[\text{H}^+]$  также и в растворах хлорной кислоты (табл. 1), где  $\text{Fe}^{3+}$  существует в виде свободного гидратированного иона или  $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ . Пользуясь данными, представленными на



рис. 1, можно определить действительную величину  $K_1/K_2 = 2,8 \cdot 10^{-3}$ .

Попытаемся теперь перенести представление о нарушении равновесия  $H^+ + H \rightleftharpoons H_2^+$  реакциями  $H$  и  $H_2^+$  с акцепторами на другие системы, в которых наблюдается резкая зависимость выхода радиолиза от pH. Такую зависимость наблюдали Хайон и Вейсс при радиолизе растворов монохлоруксусной кислоты. Они наблюдали также зависимость выхода продуктов радиолиза  $H_2$  и  $HCl$  от концентрации монохлоруксусной кислоты. Механизм радиолиза, по мнению авторов, включает реакцию (I), а также реакции

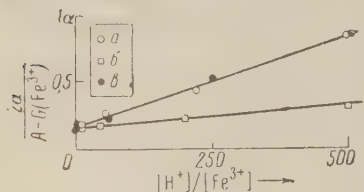
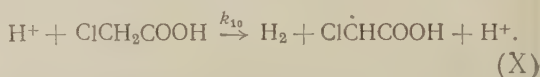
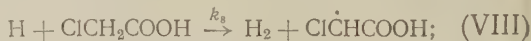


Рис. 1. Графическое решение уравнения (1) по данным табл. 1. *a* — растворы  $H_2SO_4$ ; *b* — растворы  $HClO_4$ ; *c* — графическое решение уравнения (1) по данным о зависимости  $G(Fe^{3+})$  от  $[Fe^{3+}]$  в растворах  $H_2SO_4$



Тогда из кинетических уравнений получим выражение

$$\frac{k_8}{k_9} + \frac{k_1 [H^+]}{k_9 [CH_2ClCOOH]} = \frac{G(H_2) - G_{H_2}}{G_H + G_{H_2} - G(H_2)}. \quad (2)$$

Правая часть этого выражения должна являться линейной функцией величины отношения  $[H^+]/[CH_2ClCOOH]$ . Графическое решение уравнения (2) по экспериментальным данным (1) представлено на рис. 2. Тангенс угла наклона дает  $k_1/k_9 \simeq 2,1$ ; отрезок на оси ординат дает величину  $k_8/k_9 \simeq 0,25$ .

Дейнтон, Петерсон и Силлс наблюдали зависимость радиационного окисления  $Fe^{2+}$  и фотохимического окисления  $J^-$  от pH в растворах этих ионов, насыщенных  $N_2O$ .

$G(Fe^{3+})$  определяется протеканием реакций (I), (III) — (IV), а также

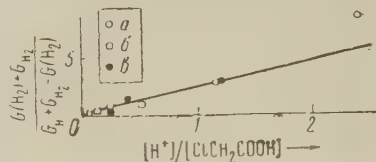
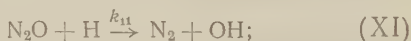
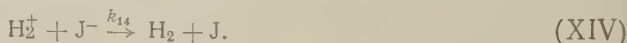
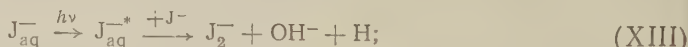


Рис. 2. Графическое решение уравнения (2) по экспериментальным данным Хайона и Вейсса (1). *a* — по данным о влиянии pH при концентрации монохлоруксусной кислоты 0,1 M; *b* — то же при концентрации 1 M; *c* — по данным о влиянии концентрации монохлоруксусной кислоты при pH 1

фотохимическое окисление  $J^-$  идет по реакциям (I), (IV), (XI) и (XII), а также



Для обоих случаев справедливо уравнение

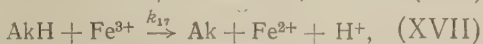
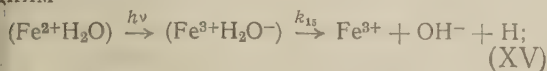
$$1 / \left( 1 + \frac{K_c [Ac]}{k_{12} [N_2O]} \right) + \frac{k_{11} [N_2O]}{k_1 [H^+]} \left( 1 + \frac{k_4}{K_c [Ac]} \right) = \frac{Q(N_2)}{Q(H_2)} / \left( 1 + \frac{k_{12} [N_2O]}{K_c [Ac]} \right). \quad (3)$$

\* Сравнение данных, полученных в растворах серной и хлорной кислот, показывает, что эффективная концентрация иона  $Fe^{3+}$  в сернокислых растворах составляет ~27% от  $[Fe^{3+}]_{общ}$  и почти не зависит от концентрации  $H_2SO_4$ .

В случае радиоллиза растворов  $\text{Fe}^{2+}$   $Q(\text{N}_2)/Q(\text{H}_2) = G(\text{N}_2)/[G(\text{H}_2) - G_{\text{H}_2}]$ ,  $K_c [\text{Ac}] = k_3 [\text{Fe}^{2+}]$  и  $k_4/k_3 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Для фотолиза  $\text{J}^-$   $Q(\text{N}_2)/Q(\text{H}_2) = \varphi(\text{N}_2)/\varphi(\text{H}_2)$ ,  $K_c [\text{Ac}] = k_{14} [\text{J}^-]$  и  $k_4/k_{14} = 0,1 \pm 0,02$  моль/л<sup>(9)</sup>. Реакция (XII) в сравнении с реакциями (III) и (XIV) не учитывалась.

Графическое решение уравнения (3) по экспериментальным данным<sup>(2, 3)</sup> представлено на рис. 3. Наклоны прямых дают для  $K_{11}/K_1$  близкие значения:  $\sim 0,6$  и  $\sim 0,9$ . Из величины отрезков, отсекаемых на оси ординат, получим  $K_3/K_{12} = 5 \cdot 10^{-2}$  и  $K_{14}/K_{12} = 19$ .

Фотолиз растворов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии акриловой кислоты (Ак) по данным Хайона и Вейсса протекает по реакциям



а также реакциям (I) и (III). Соответственно этому механизму можно написать уравнение

$$1 + k_{16} [\text{Ак}]/k_1 [\text{H}^+] = 2\varphi_0(\text{Fe}^{3+})/\varphi(\text{Fe}^{3+}), \quad (4)$$

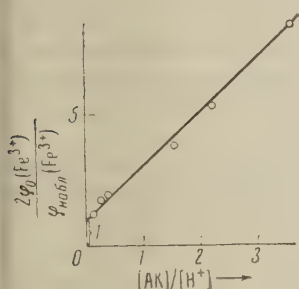


Рис. 4. Графическое решение уравнения (4) по данным Хайона и Вейсса<sup>(4)</sup>

по крайней мере в разбавленных растворах, вероятно успевают диссоциировать перед тем, как вступают в реакции с растворенным веществом. Этот вывод подтверждается применимостью указанного механизма к фотохимическим реакциям, где образование свободных электронов и положительно заряженных молекул воды исключено.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
13 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Хайон, Вейсс, Армстронг, Коллинсон, Дейнтон, Дональдсон, Миллер, Сборн. Тр. II Международн. конф. по мирн. использ. атомн. энергии, Избр. докл. иностран. ученых, 5, 1959, стр. 545. <sup>2</sup> F. S. Dainton, D. B. Petersen, Nature, 186, 878 (1960). <sup>3</sup> F. S. Dainton, S. A. Sills, Nature, 186, 879 (1960). <sup>4</sup> E. Hayon, J. Weiss, J. Chem. Soc., 1960, Oct., 3866. <sup>5</sup> I. T. Alllan, G. Scholes, Nature, 187, 218 (1960). <sup>6</sup> В. Н. Шубин, П. И. Долин, ДАН, 138, № 1, 169 (1961). <sup>7</sup> В. Н. Шубин, П. И. Долин, ЖФХ, 34, 2480 (1960). <sup>8</sup> В. Н. Шубин, П. И. Долин, ДАН, 134, 891 (1960). <sup>9</sup> G. Czapski, J. Jortner, G. Stein, J. Phys. Chem., 63, 1769 (1959).

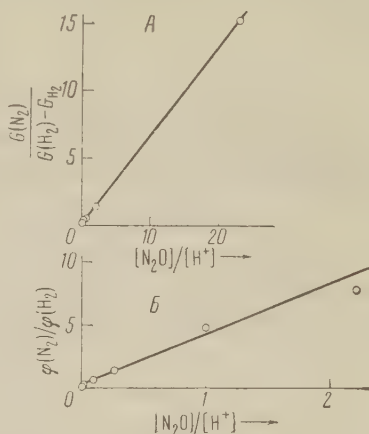


Рис. 3. Графическое решение уравнения (3) по экспериментальным данным Дейнтон, Петерсона и Силлса: А — радиоллиз ионов железа<sup>(2)</sup>; Б — фотолиз ионов йода<sup>(3)</sup>

характеризующее зависимость выхода от pH раствора.  $\varphi_0(\text{Fe}^{3+})$  — квантовый выход ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по реакции (XV), а  $\varphi(\text{Fe}^{3+})$  — общий наблюдаемый квантовый выход. Графическое решение уравнения (4) по экспериментальным данным<sup>(4)</sup> представлено на рис. 4. Тангенс угла наклона дает  $K_{16}/K_1 \approx 2$ .

Эти результаты показывают, что механизм радиоллиза, который включает нарушение равновесия  $\text{H} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2^+$  удовлетворительно объясняет зависимость выхода от кислотности в различных системах и, по-видимому, носит общий характер. Он не требует привлечения реакций с гидратированными электронами или положительно заряженными молекулами воды, которые,

И. С. ЛЕВИН и Т. В. ЗАБОЛОЦКИЙ

# ОТДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ ОТ ЦИНКА И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ ЭЛЕМЕНТОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ АЛКИЛФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 2 XII 1960)

Индий, как правило, извлекают из различных продуктов передела свинцово-цинковых и медных предприятий (<sup>1-7</sup>). Многочисленные технологические варианты отделения индия от цинка и других постоянно им сопутствующих элементов — кадмия, меди, свинца, железа и др. — сводятся к классическим методам переосаждения, цементации, электролиза (<sup>2</sup>). Существующие экстракционные методы применяются только в аналитической практике (<sup>8</sup>) и в радиохимии, в частности для отделения индия от кадмия.

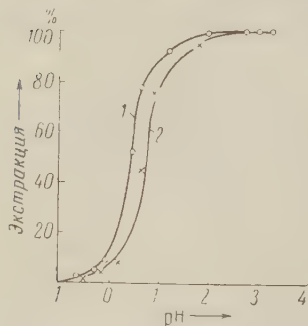


Рис. 1. Зависимость экстракции Zn (1) и Cd (2) от pH раствора

Авторами была проведена работа по экстракционному отделению индия от цинка, кадмия, меди, свинца, кобальта, никеля, двух- и трехвалентного железа, алюминия и галлия. В работе применялся 20% раствор 2-этилгексилфосфорных кислот в керосине \*. Экстракция проводилась при комнатной температуре  $20 \pm 3^\circ$ , при соотношении фаз  $O : B = 1 : 2$ . Продолжительность встряхивания 5 мин. (для установления равновесия достаточно одной минуты для всех

элементов, кроме железа и алюминия).

Индий, как нами установлено, нацело экстрагируется не только из сернокислых растворов (<sup>6</sup>), но и из растворов хлорной, азотной, плавиковой, щавелевой, муравьиной и других кислот в широком интервале их концентрации. Экстракция из растворов фосфорной и уксусной кислот протекает менее полно, а галогеноводородные кислоты, за исключением плавиковой, начиная с 6 N прекрасно экстрагируют индий даже при соотношении  $O : B = 1 : 100$ , что дает возможность концентрировать индий. Так, нам удалось получить солянокислые растворы с содержанием индия 120—130 г/л при концентрации индия в исходных растворах 4,2 г/л.

Цинк и кадмий, как видно из рис. 1, а также медь, кобальт, никель (<sup>10</sup>) и двухвалентное железо хорошо экстрагируются только из слабых сернокислых растворов (рН 2—5). Коэффициенты распределения, достигающие 20—60 при вышеуказанных значениях рН, быстро уменьшаются с ростом концентрации кислоты и составляют  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  при экстракции из 10 M  $H_2SO_4$ .

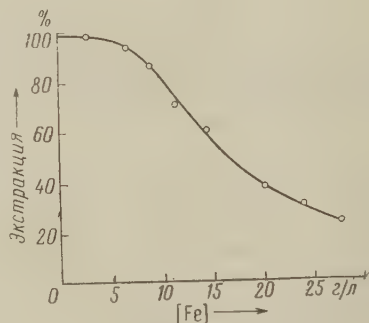


Рис. 2. Зависимость экстракции индия от концентрации  $Fe^{3+}$

\* В связи с тем, что полученные результаты имеют прикладное назначение, а индивидуальные кислоты моноэтилгексилфосфорные и диэтилгексилфосфорные не являются промышленными продуктами, работа, в основном, выполнялась со смесью состава: 10% пирро-10% ди- и 80% монооктилфосфорных кислот.



Для отделения индия от вышеупомянутых элементов индий экстрагировали из сернокислых растворов, а органическую фазу промывали 3—4 раза серной кислотой (400—500 г/л) при соотношении О : В = 3 : 1. Индий при

Таблица 1

Отделение индия от двухвалентных металлов (объем исходного раствора 50 мл, содержание In в исходном растворе 3,1 г/л, объем реэкстракта 10 мл)

Содерж. в исходн. растворе		Содерж. In в реэкстракте, г/л	Содержание примесей в $In_2O_3$ *		Содерж. в исходн. растворе		Содерж. In в реэкстракте, г/л	Содержание примесей в $In_2O_3$ *	
Me	г/л		Me	%	Me	г/л		Me	%
Zn	113	15,00	Zn	$10^{-3}$	Co	37	15,15	Co	$10^{-3}$
Cd	63	14,95	Cd	$10^{-3}$	Ni	35	15,12	Ni	$10^{-4}$
Cu	72	15,10	Cu	$10^{-3}$	Fe <sup>2+</sup>	44	14,98	Fe <sup>2+</sup>	$10^{-3}$
					Pb	—	15,06	Pb	$10^{-2}$

\* Примеси в  $In_2O_3$  определялись спектральным путем.

этом остается в органической фазе. Реэкстракцию проводили 9 N<sup>r</sup> HCl (О : В = 2 : 1). Опыты были проведены нами в жестких условиях, и, как видно из табл. 1, разделение при этом происходит почти количественное.

Растворимые соединения свинца хорошо экстрагируются при низкой кислотности. Однако при промывании органической фазы серной кислотой 2N и выше выпадает мелкокристаллический осадок сульфата свинца (как и в случае двухвалентного олова) <sup>(9)</sup>.

Элементы, образующие прочные анионные фторидные комплексы, не экстрагируются из растворов плавиковой кислоты и тем самым подобно четырехвалентному олову <sup>(9)</sup> могут быть отделены от индия. Как видно из табл. 2, индий может быть отделен

от трехвалентного железа, алюминия, галлия и, судя по многочисленным данным, от урана, циркония, тория, скандия, титана.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что все изученные нами элементы, за исключением трехвалентного железа даже в больших концентрациях, практически не влияют на экстракцию индия. Трехвалентное железо, как видно из рис. 2, подавляет экстракцию индия, чем и объясняется низкий выход его в реэкстракт (см. табл. 2).

Таблица 2

Отделение индия от трехвалентных металлов (объем исходного раствора 50 мл, содержание In в исходном растворе 3,1 г/л, объем реэкстракта 10 мл)

Содерж. в исходн. растворе		Содерж. In в реэкстракте, г/л	Содерж. примесей в $In_2O_3$	
Me	г/л		Me	%
Fe <sup>3+</sup>	14	9,1	Fe <sup>3+</sup>	1
Al	27	14,95	Al	$10^{-2}$
Sa	12,2	14,8	Sa	$10^{-2}$ —10

Химико-металлургический институт и  
Институт неорганической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило  
1 XII 1960

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Сб. редкие металлы капиталистических стран, М., 1958. <sup>2</sup> С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова, Химия индия, Фрунзе, 1958. <sup>3</sup> Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман, Металлургия редких элементов, М., 1955. <sup>4</sup> И. С. Левин, Изв. СО АН СССР, № 2, 53 (1960). <sup>5</sup> J. Adamiczka, J. Rajak, Польск. пат. 39292 16, 04, 1957; РЖ Металлургия, № 3, 5229 (1960). <sup>6</sup> B. S. Hunt, C. E. White, R. A. King, Canad. Mining and Metallurg. Bull., № 566, 359 (1959); Trans. Canad. Inst. Mining and Metallurgy, 62, 173 (1959). <sup>7</sup> А. Н. Зеликман, Изв. высш. уч. зав., Цветная металлургия, № 5, 186 (1959). <sup>8</sup> А. И. Бусев, Аналитическая химия индия, Изд. АН СССР, 1958. <sup>9</sup> И. С. Левин, В. А. Михайлов, ДАН, 138, № 6 (1961). <sup>10</sup> D. C. Madigan, Austral. J. Chem., 13, 59 (1960).



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. Н. УШАКОВ

О ДВУХФАЗНЫХ ГЕЛЯХ ЙОДПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Окрашенные в синий цвет комплексы йода с поливиниловым спиртом<sup>(1,2)</sup>, получение которых в виде растворов описано в ряде источников<sup>(3,4)</sup>, предлагались в качестве антимикробных препаратов и других целей<sup>(5)</sup>.

Образование йодного комплекса использовалось также для характеристики степени кристалличности поливинилового спирта<sup>(6)</sup>. Структура йодных комплексов поливинилового спирта, их антимикробные свойства и возможные области применения изучались в последнее время в СССР<sup>(7-9)</sup>. Были также разработаны методы получения препаратов йодполивинилового спирта в новых, неизвестных ранее формах (нитей, пленок, поропластов, тиксотропных гелей и др.)<sup>(10)</sup>. Особый интерес представляют тиксотропные гели йодполивинилового спирта. Они образуются при остывании нагретых смесей водных растворов йода в растворах йодистых солей с добавлением веществ, способных образовывать лабильные поперечные связи — «сшивки» между цепями макромолекул поливинилового спирта, распадающиеся при нагревании и вновь восстанавливающиеся при охлаждении. Наиболее подходящими реагентами для указанных целей являются борная кислота, бора, а также красители типа бензопурпурина. Температура плавления и застывания тиксотропного геля йодполивинилового спирта зависит от молекулярного веса поливинилового спирта, его концентрации в растворе, числа (и конфигурации) поперечных сшивок между цепями поливинилового спирта, а также от концентрации йода. Влияние этих факторов на температуру застывания геля дает возможность менять ее в известных пределах. Таким образом можно регулировать свойства геля и получать его в виде массы, допускающей удобное введение в организм путем инъекции шприцем в расплавленном состоянии. Применение тиксотропных гелей этого типа дало положительные результаты при лечении некоторых форм туберкулеза, при заполнении полостей в костях и в некоторых других случаях. Продолжительность рассасывания геля в организме имеет очень большое значение и в ряде случаев должна быть возможно большей. Увеличение продолжительности рассасывания достигается посредством повышения концентрации и молекулярного веса поливинилового спирта и увеличения числа поперечных сшивок между его макромолекулами. Однако все факторы, увеличивающие время рассасывания геля, одновременно приводят к повышению температуры плавления и вязкости расплава, между тем как методика применения геля ставит жесткий предел как для температуры его плавления и застывания (температура человеческого тела), так и для вязкости расплава (введение в организм путем инъекции шприцем). Автором найден новый метод, позволяющий повышать продолжительность рассасывания геля, а также содержание в нем йода и поливинилового спирта при сохранении необходимой температуры плавления и застывания геля и вязкости расплава.

Сущность этого метода, осуществленного совместно с Е. М. Лаврентьевой, сводится к добавке в состав гелеобразующего раствора диспергированных порошков йодных комплексов сополимеров винилового спирта, не способных растворяться или набухать в воде и растворах, образующих тиксотропные гели йодполивинилового спирта. Такие порошки могут быть полу-

чены путем гетерогенной реакции дисперсных порошков из нерастворимых сополимеров винилового спирта с йодными растворами (<sup>10</sup>). Дисперсные порошки нерастворимого пространственно сшитого поливинилового спирта в свою очередь могут быть получены путем реакций между цепями поливинилового спирта, содержащими реактивные функциональные группы, или путем сополимеризации винилацетата или других сложных виниловых эфиров с тетрареактивными мономерами, не способными к гомополимеризации, но образующими пространственные гетерополимеры, в частности, с диаллилацетатами (диаллилформаль, диаллилэтилацетат, диаллилбутилацетат), некоторыми производными кротоновой кислоты (диэфир метилолкротоамида, метилен-бис-кротоамид) и др., с последующим алкоголизом полученных сополимеров в гетерогенной среде. По первому методу для получения нерастворимых порошков поливинилового спирта получался сополимер из 97 молей винилацетата и 3 молей метилолкротоамида по способу, описанному автором совместно с Е. М. Лаврентьевой (<sup>11</sup>).

Сополимер подвергался каталитическому метанолизу в присутствии метилата натрия в гомогенной среде. Для получения порошка сополимера винилового спирта и метилолкротоамида высокой степени дисперсности омыленный сополимер подвергался осаждению из водного раствора в избыток (10—20-кратное количество) спирта путем выливания водного раствора сополимера в спирт тонкой струей при сильном перемешивании. выпадающий тонкий порошок сополимера с размером частиц 2—6  $\mu$  после фильтрации и сушки подвергался термообработке при 180—200°. При этом, за счет взаимодействия N-метиловых групп сополимера происходила сшивка цепей полимера с образованием эфирных ( $-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ) или метиленовых ( $-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ) мостиков (в зависимости от температуры обработки). Для получения полностью нерастворимого и не набухающего в горячей воде порошка достаточно нагревания сополимера, например, при 180° в течение 50 мин.

По второму методу тонкодисперсные порошки (до 0,3—0,5  $\mu$ ) получались методом эмульсионной сополимеризации винилацетата по описанному методу (<sup>12</sup>) с диаллилформалем или метилен-бис-кротоамидом. Порошок сополимера с винилацетатом после разрушения эмульсии добавкой электролита (NaCl) отфильтровывался, промывался на фильтре, высушивался и подвергался гетерогенному метанолизу по способу, разработанному автором совместно с И. Санто (<sup>13</sup>) при модуле ванны 1 : 10 и количестве катализатора (KOH) 0,5% по весу сополимера. Полученные таким способом порошки сополимеров нерастворимы в холодной и горячей воде, однако они (так же как и нерастворимые порошки, полученные по первому методу) реагируют (в гетерогенной среде) с йодом, образуя комплексные соединения, содержащие до 10 вес. % йода и более. Получение нерастворимых порошков йодполивинилового спирта осуществлялось путем взмучивания порошков сшитого нерастворимого поливинилового спирта в растворе, содержащем в 1 л 5 г йода и 12 г йодистого калия и насыщенном NaCl. Порошок выдерживался в этом растворе в течение 6 час., отфильтровывался, промывался на фильтре водой и высушивался. Для получения двухфазного геля 100 г поливинилового спирта с вязкостью 60 сп (вязкость молярного раствора исходного поливинилацетата в бензоле), 9 г йода, 14 г йодистого калия и 2,5 г борной кислоты растворялись в 900 г воды при температуре 60° при размешивании. К этому раствору добавлялось 100 г порошка йодного комплекса нерастворимого сополимера винилового спирта (содержащего ~8% связанного йода). Суспензия этого порошка в образующем гель растворе оставалась при остывании до образования геля и появления синего окрашивания. Полученная двухфазная система плавится при 39—41° и может легко вводиться в животные ткани путем инъекции шприцем, так как вязкость расплава практически не повышается по сравнению с вязкостью расплава геля, не содержащего второй фазы (порошка нерастворимого йодного комплекса сополимера винилового спирта). Образовавшиеся при инъекции

«депо» двухфазного геля рассасываются в организме (в сравнимых условиях в несколько раз медленнее, чем «депо» обычного тиксотропного геля йодполивинилового спирта.

Таким образом, применение двухфазных гелей йодполивинилового спирта разрешает важную задачу удлинения времени рассасывания геля в организме. Аналогичным образом для образования двухфазных гелей применяются и порошки нерастворимого йодполивинилового спирта, полученные другими методами.

Содержащиеся в растворах йодистые соли, входящие в состав гелей, в некоторых случаях их применения оказывают нежелательное воздействие на живую организм. Однако все обычные методы изготовления растворов йодполивинилового спирта связаны с применением растворов йода в йодистых солях (применение спиртовых или ацетоновых растворов йода практически исключается). Наличие йодных и других солей нежелательно также и в случае введения растворов йодполивинилового спирта в кровь (впервые предложено автором <sup>(7)</sup>). Предпринимавшиеся некоторыми исследователями попытки очистить растворы йодполивинилового спирта диализом не дали положительных результатов вследствие отщепления и удаления комплексного связанного йода.

Автором найдено, что водные растворы йодполивинилового спирта практически не содержащие йодистых и других солей, могут быть получены следующим путем. Тонко измельченный порошок растворимого в воде поливинилового спирта взмучивается в водном растворе йодистых солей ( $KJ$ ,  $NH_4J$  и др.), насыщенном солями сильных кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и др. и щелочных металлов ( $Na$ ,  $K$ ,  $Li$ ), к которому добавлен йод. В таком растворе поливиниловый спирт не растворяется и не набухает, однако легко сорбирует из раствора йод с образованием комплексного соединения. По поглощению поливиниловым спиртом желаемого количества йода (что легко контролируется по содержанию свободного йода в растворе) образовавшийся порошок йодполивинилового спирта отфильтровывается и промывается на фильтре ледяной водой. При этом йодистые и другие соли, добавленные к раствору для обеспечения нерастворимости в нем поливинилового спирта, отмываются, порошок же йодполивинилового спирта в ледяной воде практически не растворяется и не набухает. Отмытый порошок при обработке подогретой ( $\sim 60^\circ$ ) водой образует водные растворы, не содержащие минеральных солей. Такие растворы при введении их в кровь или при использовании для изготовления обычных тиксотропных или описанных выше двухфазных гелей йодполивинилового спирта не вызывают в организме побочных явлений связанных с наличием солей.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
3 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. O. Herrmann, W. Haehnel, Ber., 60, 1658 (1927) <sup>2</sup> H. Staudinger et al., Ber., 60, 1782 (1927). <sup>3</sup> W. Gallay, Canad. J. Res., 14, 105 (1936). <sup>4</sup> I. G. Farbenindustrie, Герм. пат. 731091; Герм. пат. 736296. <sup>5</sup> L. Middeloff, Med. u. Chem., 4, 573 (1942). <sup>6</sup> Т. Угуи, К. Katagari, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 61, 1414 (1958). <sup>7</sup> С. Н. Ушаков, В. О. Мохнач, ДАН, 128, 1317 (1959). <sup>8</sup> В. О. Мохнач, Л. Б. Борисов и др., Микробиология, 24, 4, 600 (1960). <sup>9</sup> В. О. Мохнач, И. П. Зуева, ДАН, 136, 832 (1961). <sup>10</sup> С. Н. Ушаков, ДАН, 134, 643 (1960). <sup>11</sup> С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Высокомолек. соед., 1, 1862 (1959). <sup>12</sup> С. Н. Ушаков, Авт. свид., класс 39 с, № 134868 (661872/23 от 6 IV 1960). <sup>13</sup> С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, 1, Изд. АН СССР, 1960, стр. 538.



М. М. ВЕСЕЛОВСКАЯ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДОКЕМБРИЙСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ НА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 28 III 1961)

Многочисленные данные по изучению докембрийских пород в закрытой части Русской платформы все умножаются (<sup>2, 4, 7, 8, 10, 11</sup>).

Кроме геологических и петрографических исследований, недавно были опубликованы результаты изучения абсолютного возраста кристаллического фундамента Русской платформы (<sup>5, 9</sup>). Они во многом расходятся с геологическими представлениями.

Если по восточной части Русской платформы многочисленные буровые скважины дают материал, позволивший по геологическим и геофизическим данным составить обоснованную карту преимущественного распространения различных типов докембрийских пород, то по центральной части фактического материала еще мало, и накопление фактов имеет тем большее значение. В настоящей статье приводятся новые данные о докембрии в Алатырской (Ульяновская обл.) и Нелидовской (Калининская обл.) скважинах.

С точки зрения тектоники Алатырская скважина расположена на восточном погружении Токмовского свода, а скважина в Нелидове — на северо-западном борту Московской синеклизы.

Докембрийские образования Нелидовской скважины — микроклинизированные биотитовые гранито-гнейсы (аналогичные породам Старицкой и Невельской скважин) встречены на глубине 1478,2—1490 м. Они покрываются красными грубыми песчаниками рифейского возраста. К сожалению, скважина не вышла из коры выветривания\*. Угол падения, замеренный в керне,  $\approx 70^\circ$ . Внешне породы окрашены в розовато-серый цвет и пересечены жилами розового и белого цвета, плотность их  $\sigma = 2,48$ . Хорошо различима параллельная текстура. Под микроскопом структура определяется как гранобластовая. В состав породы входят следующие минералы, расположенные здесь в убывающем порядке: микроклин, плагиоклаз, кварц, биотит. Иногда плагиоклаз и микроклин меняются местами. Из акцессорных минералов встречаются рудный минерал и циркон; вторичные минералы, связанные с выветриванием, — гидрослюда, каолинит, гидроокислы железа. Зерна плагиоклаза почти полностью замещены, главным образом круглыми чешуйками серицита, а в верхней части — каолинита. Полисинтетические двойники в плагиоклазах почти не различимы в связи с их измененностью, так что точных измерений не удалось сделать. Плагиоклаз, видимо, олигоклаз. Микроклин очень свежий, в нем хорошо видна решетчатая структура. Он встречается в виде значительно более крупных, чем другие, зерен (1—2 мм), иногда в виде резко неправильных облекающих зерна плагиоклаза. Показатели преломления его  $ng_1 = 1528 \pm 0,002$ ,  $np_1 = 1520 \pm 0,002$ . Кварц обнаружен в виде отдельных неправильных зерен, а часто в виде изоморфных послойных скоплений. В микроклинизированных участках количественно-минеральный состав породы в объемных процентах следую-

\* Кора выветривания дорифейского возраста!



щий: кварца 21, плагиоклаза 24, микроклина 55, биотита 1; в немикроклинизированных: кварца 17, плагиоклаза 54, микроклина 26, биотита 3.

Докембрийские образования в Алатырской скважине встречены под девонскими отложениями на глубине 1478,2—1490 м. Они представлены альбитизированными и милонитизированными амфиболово-пироксеновыми гнейсами со значением плотности  $\sigma = 2,88$  (в нижней части), в верхней части пироксеново-амфиболовыми со значением плотности  $\sigma = 2,99$  \*. Внешне это темно-серые, почти черные породы, пересеченные жилками кварца. Под микроскопом текстура их неясно выраженная параллельная. Структура определяется как цементная, переходящая в милонитовую. Для породы характерно, что основные слагающие ее компоненты (расположенные здесь в убывающем порядке) — как-то плагиоклаз, моноклинный пироксен, роговая обманка, кварц размером 0,1—1,0 мм — окружены мельчайшими, порядка 0,01—0,02 мм, зернами тех же минералов, а также эпидота, рудного минерала и листочками биотита. Биотит также встречается в виде оторочек у крупных зерен темноцветных минералов, цвет и плеохроизм его изменяется от светло- до темно-коричневого. Крупные зерна отдельных минералов как бы обдавлены. Оптические константы моноклинного пироксена следующие:  $2V = 49$  (по двум осям),  $ng_1 = 1,710 \pm 0,002$ ,  $np_1 = 1,690 \pm 0,002$ ; по этим данным пироксен может быть отнесен к обычным для интрузивных и гипабиссальных пород авгитам.

У амфибола цвет и плеохроизм изменяется от светлого желтовато-зеленого по  $N_g$  до более темного в тех же тонах по  $N_m$  и до зеленого по  $N_p$ ,  $2V = -86$  (по двумя осям, но вторая ось видна неясно),  $ng_1 = 1,680 \pm 0,002$ ,  $np_1 = 1,660 \pm 0,002$ . По этим данным минерал можно отнести к обыкновенной роговой обманке. Зерна плагиоклаза альбитизированы, причем наблюдаются тончайшие полисинтетические двойники. У кварца резко выражено волнистое угасание. В верхней части толщи докембрия Алатырской скважины на глубине 1482,0—1478,2 м наблюдается преобладание роговой обманки над пироксеном; в количественном отношении они меняются местами, и породу уже можно назвать пироксено-амфиболовым гнейсом. Минеральный состав гнейсов нижней части (в объемных процентах) следующий: пироксен 31,7, амфибол 29,2, плагиоклаз 12,6, кварц, 7,0, микроклин 1, биотит 3,7, рудный минерал 0,5; милонитизированная масса 14,6; верхней части: пироксен 13,0, амфибол 40,0, плагиоклаз 16, кварц 8,6, микроклин 1, биотит 3,4, рудный минерал 1,0, милонитизированная масса 17.

Докембрийские образования в Нелидовской скважине — микроклинизированные биотитовые гранито-гнейсы — широко распространены на Русской платформе. Эта формация типична и для платформ и для щитов, хотя не всегда можно судить, являются ли они орто- или паропородами.

Абсолютный возраст пород близлежащей Невельской скважины (определенный калиево-аргоновым методом) равен 1010—1320 млн. лет \*\*. На основании этих данных породы Невельской (аналогичные Нелидовской) скважины, являются протерозойскими, причем А. П. Виноградов и др. (5) относят их к гранитоидам «заклнчительного цикла магматизма, закончившего формирование фундамента Русской платформы». По представлению Д. Н. Утехина (4), основанному на геодезических данных, породы протерозойского возраста распространены в полосе, протягивающейся с северо-северо-запада на северо-восток от Вязьмы к Иванову. С этой полосой, по видимому, связаны гранито-гнейсы Нелидовской скважины.

Докембрийские образования в Алатырской скважине — альбитизированные и милонитизированные амфиболово-пироксеновые, сверху пирок-

\* По данным Н. В. Подобы.

\*\* Абсолютный возраст, основанный на изучении соотношения калия и аргона в микроклинизированных породах, нельзя принимать безоговорочно, поскольку процесс калиевого метасоматоза является явно вторичным и более поздним, чем образование всей породы, и еще неясно — одноактным или многоактным.

ксеново-амфиболовые гнейсы — предположительно являются орто-породами — измененными разгнейсованными кварцевыми габбро или пироксенитами интрузивного происхождения. На это указывает некоторый идиоморфизм зерен пироксена, а также его принадлежность к группе пироксенов интрузивных пород с малым углом оптических осей<sup>(3)</sup>. В верхней части пироксен уступает амфиболу, и, таким образом, обычным порядком интрузий является порядок возрастающей кислотности<sup>(6)</sup>. Близкие к породам Алатырской скважины образования встречены в некоторых пунктах Самарской Луки и в Сызранском районе. Абсолютный возраст их не определялся. В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская и В. С. Князев<sup>(11)</sup> оставляют вопрос об их возрасте открытым: нижний архей — верхний архей — нижний протерозой? Они сопоставляют их с основными породами Побужья.

В противоположность породам Нелидовской скважины, где пласты стоят на голове, но минералы не деформированы, в Алатырской скважине обнаружена значительная милонитизация, нарушение параллельности трещин спайности, изогнутие двойников в сохранившихся зернах минералов. Породы Алатырской скважины попали в зону интенсивных тектонических дислокаций. По данным В. П. Флоренского и др., обращает на себя внимание приуроченность многих пунктов вскрытия габбро-норитов и близких к ним пород к тектонически сложным участкам фундамента<sup>(11)</sup>. По данным Г. Д. Афанасьева<sup>(1)</sup>, развитие интрузивного как палеозойского, так и мезозойского магматизма включает этап щелочного метасоматоза — натриевого для геосинклинальных и калиевого для эпигеосинклинальных комплексов. Хотя обнаружение подобных соотношений весьма затруднено в сложном докембрийском комплексе, хочется подчеркнуть, что в Нелидовской скважине ярко выражены явления калиевого метасоматоза, а в Алатырской не менее ясно преобладающее значение приобретает натровый метасоматоз.

Выражаю благодарность Н. С. Ильиной, любезно предоставившей мне образцы докембрийских пород опорных скважин.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило  
2 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Д. Афанасьев, Тр. Международн. геол. конгресса, 21, проблема 9, 1960.  
<sup>2</sup> А. А. Варданянц, там же, проблема 13, 1960. <sup>3</sup> М. М. Веселовская, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 86 (1950). <sup>4</sup> М. М. Веселовская, Д. Н. Утехин, С. М. Суханова, Сборн. Всесоюзн. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 1959.  
<sup>5</sup> А. П. Виноградов и др., Тр. Международн. геол. конгресса, 21, проблема 3, 1960.  
<sup>6</sup> А. Н. Заварицкий, Тр. Центр. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 96 (1937).  
<sup>7</sup> А. И. Педашенко, Кристаллический фундамент средней части Русской платформы, 1959. <sup>8</sup> А. И. Педашенко, М. М. Веселовская, Сборн. Всесоюзн. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст. к 40-летию Октября, 1958. <sup>9</sup> Л. Н. Овчинников, М. А. Гаррис, Тр. Международн. геол. конгресса, 21, проблема 3, 1960. <sup>10</sup> К. Р. Тимергазин, Додевонские образования Западной Башкирии и перспективы их нефтегазности, 1959. <sup>11</sup> В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская, В. С. Князев, Тр. Московск. инст. нефтехим. и газовой промысл. им. И. М. Губкина, в. 25 (1959).

В. К. ГОЛУБЦОВ

К НАХОДКЕ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ЮГО-ЗАПАДНОЙ  
ЧАСТИ БЕЛОРУССИИ (БРЕСТСКАЯ ВПАДИНА)

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 III 1961)

До недавнего времени пермские отложения на территории Белоруссии, кроме области Припятского прогиба (<sup>2,7</sup>), не были известны. Польские геологи Я. Самсонович (<sup>10</sup>) и Б. Галицкий (<sup>9</sup>) в своих довоенных работах относили к перми красно- и пестроцветные песчано-глинистые образования, широко развитые в западной части Белоруссии. Однако, как показали исследования последних лет, эти породы следует относить к древнему палеозою (эокембрий) и среднему девону (<sup>8</sup>).

Впервые в Брестской впадине пермские отложения, представленные белыми и светло-серыми доломитами, вскрыты в 1954 г. скважиной № 77 в д. Комарники Высоковского района (на глубине 419,8—434,10 м). Органические остатки в доломитах отсутствовали, и они были отнесены автором условно к перми на основании литологического сходства с аналогичными пермскими породами Литвы. И только в 1959 г. скважина № 1, пробуренная у д. Новоселки Высоковского района (см. рис. 1) под юрскими и триасовыми глинами встретила (на глубине 460,6—478,6 м) светло-серые доломиты и известняки с обильной фауной, несомненно, пермского облика. Просмотр многочисленных скважин, ранее пробуренных в Брестской впадине, показал, что пермские отложения в настоящее время известны только в этих двух пунктах.

Пермские отложения залегают на сравнительно большой глубине (до 478,6 м) на силурийских и перекрываются нижнетриасовыми отложениями (<sup>3</sup>). Нижняя их граница, которая наблюдалась только в скважине № 1, устанавливается совершенно отчетливо и проводится в основании базального мелкообломочного конгломерата, с прослоями грубозернистого песчаника, залегающего на пестроцветных и зеленовато-серых глинах, мергелях и известняках силура. Благодаря длительному перерыву между силуром и пермью силурийские отложения у контакта носят отчетливые следы континентального выветривания и имеют несвойственную им пестроцветную окраску. В вышележащем пермском конгломерате в составе гальки преобладают силурийские известняки и доломиты белые (выветрелые) и темно-серые, а также обломки и грубые зерна кварца. Галька и обломки пород очень плохо окатанные, угловатые, совершенно неотсортированные, расположение их в конгломерате беспорядочное. Конгломерат крепкий, массивный, сцементированный карбонатно-песчаноглинистым цементом, с довольно многочисленными пустотами выщелачивания, заполненными кристаллами кальцита или реже — углистым веществом. Местами в конгломерате наблюдаются мелкие включения розовато-белого гипса. Иногда конгломерат значительно обогащается грубым песчаным материалом и сменяется по вертикали прослоями (до 0,2—0,5 м) песчаника разномасштабного (от мелко- до грубозернистого), кварцевого, довольно крепкого, глинистого. В конгломерате местами встречается фауна брахиопод плохой сохранности, мшанок, криноидей, а также желваки строматолитов (?). В самой подошве



описываемого слоя залегает крупнообломочная брекчия, состоящая из угловатых обломков (до 3—5) известняков и доломитов темно-серых и серых, крепких, глинистых. В одном из обломков известняка в шлифе были обнаружены кораллы и иглы морских ежей, а несколько выше по разрезу

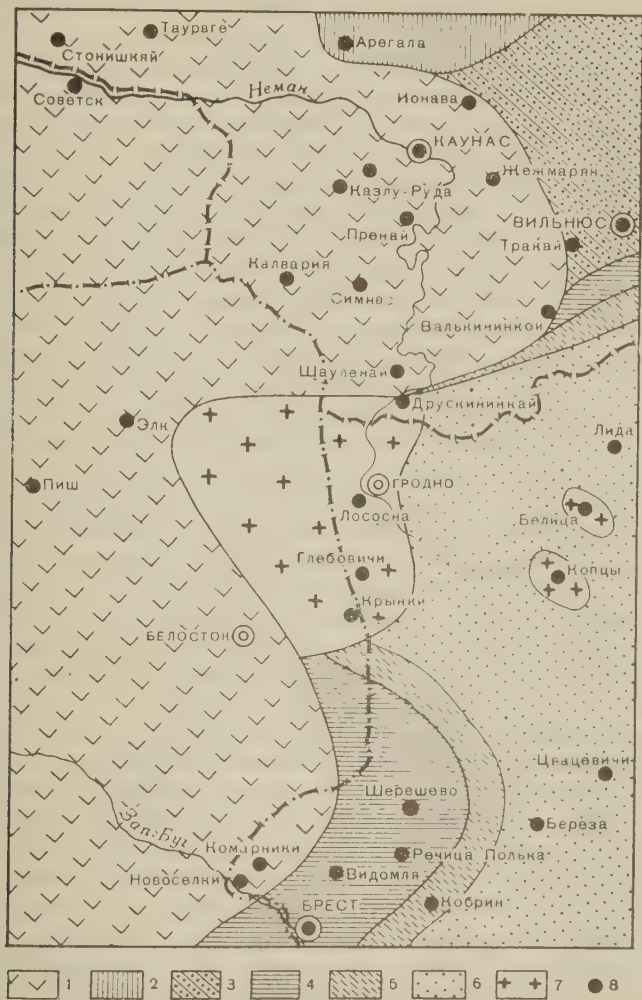


Рис. 1. Палеогеологическая карта западной части Белоруссии и смежных областей (по кровле перми). Составлено с учетом данных А. С. Махнача по древнему палеозою. 1 — верхняя пермь; 2 — верхний девон; 3 — средний девон; 4 — силур + ордовик; 5 — кембрий; 6 — эокембрий; 7 — архей; 8 — местоположение скважин

в цементе конгломерата — мелкие гастроподы, остракоды и единичные фораминиферы (*Nodosaria* sp.). Общая мощность базального конгломерата 7,9 м.

Выше по разрезу залегает песчаник (мощностью 0,7 м) светло-серый, иногда с зеленоватым оттенком, кварцевый, мелко- и среднернзистый, крепкий, с большим количеством включений мелкой гальки (до 1—2 см), зеленовато-серой глины и доломитов — белого, сильно выветренного и темно-серого, глинистого, пиритизированного. Местами гальки переполняют породу, и песчаник переходит в мелкогалечниковый конгломерат. В средней части описываемого слоя встречен прослой (0,25 м) алевролита светло-серого с зеленоватым оттенком, плотного, довольно крепкого, неясно слоистого,



глинистого, иногда сильно слюдистого по плоскостям наслоения, с включениями крупных зерен кварца. Верхняя часть пермского разреза в Новоселках представлена известняковой толщей мощностью 9,4 м. В основании ее лежит известняк (0,5 м), темно-серый, крепкий, массивный, мелкокавернозный (до 0,3 см) и пористый, с мелкими обуглившимися растительными остатками, местами с включениями единичных крупных зерен кварца. Выше по разрезу (465,10—469,50 м) следует известняк серый, пепельно-серый, иногда с зеленоватым оттенком, крепкий, массивный, мелкокристаллический, местами глинистый с гнездами и кристалликами пирита, иногда мелкокавернозный и пористый, с большим количеством фауны (ядра и отпечатки) брахиопод, пелиципод, криноидей, кораллов, мшанок, остракод и фораминифер. Здесь же встречаются мелкие раздробленные растительные остатки бурого цвета. Из фауны преобладают брахиоподы, среди которых иногда встречаются крупные, хорошей сохранности *Productus* ex gr. *horridus* Sow. и *Spirifer* sp. (Sp. ex gr. *rugulatus* Kutorga?). Кроме того, из этого интервала также определены *Fenestella* sp., *Bairdia* sp., *Acratia* sp. и довольно многочисленные фораминиферы: *Nodosaria permiana* (Spandel), *N.* ex gr. *permiana* (Spandel), *N. noinskyi* Tscherd., *N.* ex gr. *noinskyi* Tscherd., *N. geinitzi* Reuss., *N.* ex gr. *geinitzi* Reuss., *N.* ex gr. *netschajevi* Tscherd., *N.* sp., *Geinitzina spandeli* Tscherd., *G.* ex gr. *spandeli* Tscherd., *Geinitzina* sp., *Dentalina* ex gr. *bradyi* Spandel, *Dentalina* sp., *Ammodiscus* ex gr. *semiconstrictus* Wat.

Выше, в интервале 462,9—465,10 м, располагается известняк светло-серый, плотный крепкий, массивный, в верхней части кавернозный (размер каверн до 5 см), в нижней — мелкопористый, перекристаллизованный, доломитизированный. В кавернах наблюдаются мелкие друзы пирита. В подошве известняка встречается редкая фауна пелиципод, определенная нами как *Schizodus* sp. (*Sch.* ex gr. *obscurus* Sow.?) и *Pseudobakewellia* sp. (*Ps.* ex gr. *ceratophagaeformis* Nojn.?). Здесь же встречены мелкие раздробленные растительные остатки.

В кровле известняковой толщи (460,6—462,9 м) залегает известняк белый со слабым кремовым оттенком, плотный, крепкий, массивный, с неровным остроугольным изломом. В нижней части — известняк темно-серый, иногда неясно плитчатый, с большим количеством мелких раздробленных растительных остатков.

На контакте с вышележащими триасовыми глинами известняк, по-видимому, выветренный (белая окраска), мелкокавернозный, с гнездами пирита, с примазками и карманообразными включениями голубовато-серой слюдистой глины. Еще более отчетливо проявилось выветривание известняковой толщи в скважине Комарники. Здесь вся верхняя часть вскрытого разреза перми, мощностью в 14,0 м, представлена белой, сильно выветренной, мелкопористой, рыхлой, доломитизированной породой, являющейся, по-видимому, продуктом интенсивного выветривания и выщелачивания доломитизированных известняков. В этой породе лишь иногда в нижней части встречаются реликтовые участки доломитизированного, перекристаллизованного известняка. На забое скважины (последние 0,3 м керна) лежит доломит светло-серый, плотный, крепкий, почти не затронутый выветриванием, который по своему облику и составу сходен с доломитизированными известняками верхней части разреза известняковой толщи скважины Новоселки. Такое активное выветривание известняковой толщи в скважине Комарники следует, вероятно, объяснять более высоким ее гипсометрическим положением, а также более восточным местоположением скважины по сравнению со скважиной Новоселки.

Граница известняковой толщи с триасом характеризуется также наличием в подошве триасовых глин (Комарники) угловатых и сглаженных обломков белого выветренного доломита, свидетельствующих о размыве известняковой толщи и перерыве в осадконакоплении между пермью и триасом.

Вопрос о возрасте описанной известняковой толщи и подстилающих ее конгломератов решается составом встреченной в них фауны, а также исключительно большим литологическим их сходством с аналогичными образованиями Прибалтики. Большинство из приведенных выше форм встречаются в цехштейне Северной Германии, Польши и Прибалтики (<sup>1</sup>, <sup>4</sup>, <sup>5</sup>), а некоторые из них также на востоке Русской платформы (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). Интересно отметить, что базальный конгломерат в основании цехштейна, аналогичный вышеописанному, по структуре и составу галек отмечается исследователями (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>, <sup>6</sup>) во многих разрезах Прибалтики и Польши (Сесиль, Стонишкый, Калининград, Таураге, Пренай, Леба, Лещинская мульда и др.). По составу, строению и фауне вышележащая карбонатная пачка этих разрезов также весьма сходна с вышеописанной известняковой толщей скважины Новоселки. Все это вместе взятое дает основание для определения возраста последней как нижней части цехштейна, отвечающей, по данным П. П. Лиепиньша (<sup>5</sup>), казанскому ярусу востока Русской платформы. Этот вывод подтверждается сходством фораминиферовой фауны скважины Новоселки, Литвы (откуда автором были изучены фораминиферы для сравнения) и За-волжья, Прикамья, Башкирского Приуралья и Урала (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>).

Таким образом, в Брестской впадине имеют распространение верхнепермские отложения, соответствующие нижнему цехштейну Германии, Польши и Прибалтики. Этот факт свидетельствует о том, что цехштейновое море, заливавшее всю северную Польшу и распространявшееся до «Скифского вала» (<sup>4</sup>), заходило в нижнем цехштейне также и в пределы Брестской впадины. Однако уже в среднем цехштейне, когда началось сокращение и распадение цехштейнового моря на отдельные изолированные бассейны, Брестская впадина, по-видимому, снова превратилась в сушу. В это же время в Польше и Литве до конца цехштейна откладывались лагунные осадки (гипсы, ангидриты, каменная соль, реже доломиты). В нижнем триасе море на короткий срок снова проникло на территорию западной части Брестской впадины, на что указывают маломощные осадки доломитовых песчаных глин нямунской и палангской свит, перекрывающих известняковую толщу нижнего цехштейна в скважинах Новоселки и Комарники (<sup>3</sup>). В последующее время, вплоть до конца средней — начала верхней юры, территория Брестской впадины представляла собой низменную сnivelированную равнину, на которой происходило интенсивное образование каолиновой коры выветривания. Местами, в более пониженных участках этой равнины, возможно, накапливались незначительные по мощности континентальные осадки (<sup>3</sup>).

Институт геологических наук  
Академии наук БССР

Поступило  
8 VIII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. В а л а, Научн. сообщ. Инст. геологии и географии АН ЛитССР, 8, 1958.
- <sup>2</sup> В. К. Г о л у б ц о в, Тр. Инст. геол. наук АН БССР, в. I, Минск, 1958.    <sup>3</sup> В. К. Г о л у б ц о в, Тр. конфер. по вопросам мезозоя и кайнозоя Прибалтики и Белоруссии, Вильнюс, 1960.    <sup>4</sup> М. К с е н ж к е в и ч, Я. С а м с о н о в и ч, Очерк геологии Польши, ИЛ, 1956.    <sup>5</sup> П. П. Л и е п и н ь ш, Тр. Инст. геол. и полезн. ископ. АН ЛатвССР, в. 2 (1958).    <sup>6</sup> Е. М. Л ю т к е в и ч, Д. Л. С т е п а н о в, В. Б. Т р и з н а, Бюлл. МОИП, отд. геол., 28, в. 6 (1953).    <sup>7</sup> Е. М. Л ю т к е в и ч, Пермские и триасовые отложения севера и северо-запада Русской платформы, М., 1955.    <sup>8</sup> А. С. М а х н а ч, Древнепалеозойские отложения Белоруссии, Минск, 1958.    <sup>9</sup> В. H a l i c k i, Roczn. Polsk. Towarz. Geol. Krakow, 11 (1935).    <sup>10</sup> J. S a m s o n o w i c z, Pos. Naukowe Panst. Inst. Geol., № 38, 18 (1934).

Б. К. ГОРЦУЕВ

К ОБОСНОВАНИЮ ТРЕХЧЛЕННОГО ДЕЛЕНИЯ  
АКЧАГЫЛЬСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ САРАТОВСКОГО ЗАВОЛЖЬЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 III 1961)

Акчагыльские отложения Саратовского Заволжья, имеющие исключительно широкое распространение, привлекают к себе за последние годы все большее и большее внимание. Они сложены главным образом глинами и песками, часто с большим количеством обломков и гальки пород различного возраста. Глины обладают самой разнообразной окраской — желтой, белой, серой, коричневой, желтовато-зеленой, красновато-бурой, черной. В большинстве случаев они плотные, жирные на ощупь, нередко с комковатой текстурой. Пески серые, кварцевые, разнозернистые.

Литологический состав акчагыльских отложений указывает на их образование за счет размыва палеогеновых, меловых, юрских и пермских пород. Об этом свидетельствуют также и результаты фаунистического и флористического анализов. В глинах наряду с типичной для юры и мела микрофауной встречаются споры и пыльца палеозойского облика, находящиеся в переотложенном состоянии, но испытавшие незначительный перенос.

Акчагыльские породы залегают трансгрессивно, с резким угловым несогласием на отложениях самого различного возраста от палеогена до палеозоя. Их мощность изменяется от нескольких метров до 300 м, увеличиваясь в межкупольных понижениях и резко сокращаясь в сводовых и присводовых частях соляных структур. Так, например, на Чалыклинском поднятии мощность акчагыла составляет всего 9 м, на Сыртовой равнине — 40—65 м, у ст. Озинки — около 118 м, близ Озинского сланцевого рудника — 160—170 м, а у ст. Демьяс (примерно в 43 км к западу от ст. Озинки) она достигает 300 м.

А. В. Востряков<sup>(1)</sup>, учитывая литологические особенности и палеонтологические остатки, расчленил акчагыльский ярус на четыре горизонта, которые имеют мощности (снизу вверх), соответственно, 0—80; 5—25; 30—60 и 0—15 м.

По мнению ряда геологов<sup>(2)</sup>, в акчагыльских отложениях следует различать лишь три горизонта: нижний, средний и верхний. Нижний горизонт представлен серыми кварцевыми среднезернистыми песками, которые переслаиваются с песчанистыми глинами серого цвета; их мощность составляет 50—70 м. Второй горизонт состоит из пресноводных озерных и болотных глин и песков, общей мощностью в 10—25 м. Третий горизонт сложен серыми тонкослоистыми глинами мощностью 50—80 м.

В настоящее время схема трехчленного деления акчагыла приобретает все большее признание<sup>(3)</sup>.

Осуществленные нами — совместно с М. И. Задуминой и И. Ф. Лобановым — минералогические и спектральноаналитические исследования кернового материала скважин, пробуренных в Озинском районе Саратовской обл., в пределах Озинского и Чалыклинского соляных куполов, позволяют подтвердить трехчленное деление акчагыльских отложений.

Результаты иммерсионного анализа\* (всего исследовано 33 образца)

\* При этом анализе и следовалась фракция с размером частиц от 0,01 до 0,25 мм.



дают возможность предложить следующую схему расчленения пород акчагыльского возраста (табл. 1).

Для акчагыльских отложений типичен единый эпидотово-цоизитово-цирконово-роговообманково-силлиманитовый минеральный комплекс. Тяжелая фракция отличается повышенным содержанием зерен эпидота — цоизита; их встречается иногда до 30—40%, причем по мере движения

Таблица 1

Схема расчленения пород акчагыльского возраста по данным иммерсионного анализа

Пачка	Мощность, м	Минеральный комплекс	Минеральный горизонт
Верхняя	35—38	Эпидотово-цоизитово-цирконово-роговообманково-силлиманитовый	Доломитовый
Средняя	65—67		Баритовый
Нижняя	50—54		Сфеновый

по разрезу количество этих минералов в целом возрастает. Зерна эпидота и цоизита бесцветные или светло-зеленые, угловатые и полуугловатые, реже полуокатанные. Содержание циркона и роговой обманки примерно одинаковое, оно в среднем равно 1—3%, лишь изредка возрастают до 6—8%. Циркон образует бесцветные, очень редко розовые и фиолетовые зерна призматической формы, часто с ясно выраженным зональным строением. Зерна роговой обманки вытянуты в одном направлении, плеохроируют от бесцветного до грязно- и буровато-зеленого цвета, нередко слабо хлоритизированы. Зерен силлиманита отмечается до 2—3%, а иногда и до 8%. Они бесцветные, с характерной спайностью, параллельной удлинению.

В акчагыльских отложениях, как это видно из табл. 1, выделяются три минеральных горизонта. В породах нижнего, названного сфеновым, коррелятивным минералом является сфен. Он здесь прослеживается в количестве до 1%, тогда как в залегающих выше отложениях не встречается. Зерна сфена желтовато-бурые, темные, округлой или неправильно-округлой формы. В легкой фракции отмечается несколько повышенное содержание кальцита.

В породах среднего горизонта коррелирующее значение принадлежит бариту, его насчитывается иногда до 2%. Зерна бесцветные, угловатой или пластинчатой формы. В легкой фракции наблюдается уменьшение процентного содержания агрегатов.

Для отложений верхнего горизонта характерно присутствие в тяжелой фракции зерен доломита (до 1%). Они серого цвета, ромбовидной или неправильной формы. В легкой фракции вновь отмечается увеличение содержания кремнисто-глинистых и глинистых агрегатов (от 80% и более).

Спектральноаналитические исследования (всего изучен 51 образец) показывают, что в акчагыльских породах наиболее распространенными элементами являются кальций (он присутствует в количестве от 0,001% и более), марганец и натрий (0,001—0,1%), титан (более 0,05%) и стронций (0,0005—0,05%). Эти исследования также подтверждают возможность расчленения акчагыльского яруса на три пачки. В отложениях нижней пачки нет меди и никеля, но зато отмечается несколько повышенное содержание кальция (до 1% и более) и стронция (до 0,05%). В породах средней пачки присутствует медь (до 0,0005—0,003%); кальция здесь мало (не более 0,05%) и нет никеля. В отложениях верхней пачки имеется никель (до 0,005%); они характеризуются, по сравнению с залегающими ниже породами, повышенным содержанием натрия (до 0,01—0,05%) и кальция (до 0,1%).

Таким образом, два различных метода анализа — иммерсионный и спектральный — приводят нас к одному и тому же выводу. Поэтому на современном уровне наших знаний представляется более правильным трех-членное, а не четырехчленное деление акчагыльского яруса.



В заключение нельзя не отметить, что в верхней пачке акчагыльских пород Саратовского Заволжья, по данным спектрального анализа, встречаются марганец, кобальт и никель. По сведениям автора статьи и И. Ф. Лобанова (1961 г.) в скважине № 27, заложённой в 4,5 км к ВЮВ от с. Савельевки на глубинах 16,3—17,2 м в песчанике, марганец обнаружен в количестве свыше 0,5%. Он сопровождается здесь никелем и кобальтом. Ниже, на глубинах 27—31,4 м вновь отмечаются слои, обогащенные марганцем. В скважине № 7, пробуренной близ Озинского сланцевого рудника на глубинах до 37 м, марганец фиксируется в количестве до 0,05%. То же самое наблюдается в скважине № 13, заложённой в 1,5 км западнее с. Перелюб (на глубине 50 м), а также в скважине № 2 (Озинский купол), где в образце с глубины 22 м обнаружены марганец и кобальт (последний отмечается в исключительно большом количестве: 0,1%).

Эти и другие пункты могут стать отправными при поисковых работах, связанных с выяснением вопроса о металлоносности акчагыльских отложений Саратовского Заволжья.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
5 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Востряков, Уч. зап. Саратовск. гос. унив., 46, в. геол., 147 (1955).  
<sup>2</sup> А. В. Востряков, Н. В. Мизинов и др., ДАН, 105, № 1, 144 (1955).  
<sup>3</sup> Г. И. Кармишина, ДАН, 136, № 1, 169 (1961).

Е. Г. КУКОВСКИЙ

**ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КОРЕ  
ВЫВЕТРИВАНИЯ ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ  
ПОРОД УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА**

*(Представлено академиком Н. М. Страховым 1 III 1961)*

Основные и ультраосновные породы на Украинском кристаллическом массиве распространены широко и детально описаны И. С. Усенко <sup>(1)</sup>. Почти повсеместно на них развита мощная кора выветривания, которая отсутствует лишь на приподнятых участках кристаллических пород, где она полностью или частично смыта. Возраст коры выветривания не является окончательно установленным, но известно, что в большинстве случаев она покрывается отложениями бучакского или киевского ярусов, и, таким образом, конец ее образования может быть отнесен к нижнему палеоцену.

По составу и геологическому строению кора выветривания основных и ультраосновных пород Украины имеет большое сходство с корой выветривания таких же пород на Урале <sup>(2)</sup>. Так, в профиле выветривания массивных пород (как и на Урале) имеют место две зоны: переходная, лежащая на слабо измененных исходных породах, и зона конечных продуктов выветривания; в профиле выветривания рассланцованных пород переходная зона в большинстве случаев отсутствует <sup>(3-5)</sup>, и на дезинтегрированной породе развиваются конечные продукты выветривания.

В коре выветривания основных пород, наиболее развитых в Среднем Приднепровье в пределах Саксагано-Ингулецкого синклинория и в районе р. Базавлук и представленных главным образом амфиболитами <sup>(1)</sup>, амфиболы обычно замещаются монтмориллонитом, либо непосредственно, либо через стадию гидрохлорита <sup>(6)</sup>. При этом начальные этапы изменения роговой обманки в глинистые минералы со структурным мотивом (2 : 1) или (2 : 1 : 1) обнаруживают скрытокристаллический характер образований.

Однако на Украине имеет место и другой ход изменений амфиболов, хотя он наблюдался не непосредственно в коре выветривания кристаллических пород, а в нижнемиоценовых глинах, залегающих вблизи массивов основных пород. В описанных нами палыгорскитовых глинах из Черкасского месторождения бентонита <sup>(7)</sup> наблюдались реликты роговообманковых зерен, полностью замещенных палыгорскитом, имеющим, как известно, цепочечную структуру, подобную амфиболовой. Замещение это происходило в щелочной обстановке, и изменение амфибола ограничилось лишь его диспергацией. Измеренные нами константы элементарной ячейки роговой обманки <sup>(8)</sup>:  $a_0 = 9,92$ ;  $b_0 = 18,37$ ;  $c_0 = 5,35$ ;  $\beta = 105^\circ$  — в общем аналогичны измеренным по дебаеграмме параметрам ячейки палыгорскита из Черкасского месторождения:  $a_0 = 12,8$ ;  $b_0 = 18,0$ ;  $c_0 = 5,25$ ;  $\beta = 93^\circ$ .

Плагиоклазы амфиболитов замещаются гидрослюдами и каолинитом, причем в одном из профилей выветривания амфиболита из Высокопольского

бокситового месторождения, который имел большие количества олигоклаза, переходная зона была почти полностью гидрослюдистой<sup>(9)</sup>, так как и амфибол в этом случае замещался гидрослюдистым минералом; кроме гидрослюдов в переходной зоне присутствовал и каолинит, явно замещавший плагиоклаз.

В амфиболитах, имеющих большие количества хлорита, образовавшегося по роговой обманке при гидротермальных процессах, наблюдается в процессе выветривания частичное замещение роговой обманки хлоритом, но совершенно своеобразным в отличие от гидротермального: образуются мелкие чешуйки с очень слабым плеохроизмом и двупреломлением и заметным несовершенством структуры, хотя дифракционные картины таких хлоритов были достаточно идентичными картинам от обычных хлоритов и удовлетворительно интерпретировались в обычной хлоритовой установке. Одновременно здесь часть кристаллов роговой обманки замещается монтмориллонитом. По гидротермальному и гипергенному хлоритам в средней части переходной зоны, как показывают многие рентгенограммы и термограммы, образуется гидрохлорит, теряющий упорядочение в межпакетной бруситовой постройке благодаря замещению ее водой; затем гидрохлорит переходит в монтмориллонит.

Переходная зона покрывается зоной пестроцветного каолина, окрашенного в бурый и красно-бурый цвет с различными оттенками. Монтмориллонит сразу и полностью замещается каолинитом; гидрослюды продолжают сохраняться еще некоторое время в зоне пестроцветного каолина<sup>(11)</sup>, а затем также переходят в каолинит. Каолин в верхней части содержит различные количества свободного глинозема, легко обнаруживаемого химическими анализами и рентгенограммами, а иногда и в шлифах. Обычно он представлен гидраргиллитом, реже бемитом. Интенсивная окраска каолина часто исключала возможность видеть непосредственное замещение какого-либо минерала гидроокисью алюминия, но рентгенограммы всегда в этом случае однозначно показывали совместное нахождение в одной и той же фракции минерала свободного глинозема с каолинитом.

На ультраосновных породах переходная зона сложена в основном нонтронитом. Этим минералом замещаются антигорит, хризотил, частично хлорит. Амфиболы в значительных количествах замещаются нонтронитом и монтмориллонитом, а хлориты джефферизитом и, затем, гидрохлоритом. Интересной особенностью изменения хлоритов, имеющей место среди ультрабазитов района р. Базавлук, является замещение их гидрослюдой. Эта особенность наблюдалась и среди выветривающихся пород Верховцевско-Сурской и Чертомлыкской магнитных аномалий. По хлориту в процессе выветривания развиваются ярко интерферирующие чешуйки с заметным буроватым плеохроизмом. Местами заместившие хлорит гидрослюды образуют веерообразные и вермикулообразные агрегаты, слегка вспучивающиеся при нагревании. Структура этих гидрослюдов в общем сходна с биотитовой и дает рентгенограммы с яркой интерференцией в пределах 10—11 кХ. В одной из скважин, пробуренных в районе с. Томаковки Днепропетровской обл., среди замещающих хлорит гидрослюдистых образований обнаружены упорядоченные смешаннослоистые сростки, в которых было установлено переслаивание через каждые два пакета (2 : 1) одного пакета хлорита с каолинитовой (1 : 1) структурой<sup>(12)</sup>. Это образование является свидетельством замещения хлорита гидрослюдой при одновременно глубоких изменениях исходного хлорита. Примерно подобные образования отмечались И. И. Гинзбургом и А. П. Никитиной<sup>(13)</sup>, но хлоритовый компонент ими отмечался с обычной структурой (2 : 1 : 1).

Хлоритовые породы, образованные на контактах жил и даек серпентинитов с кислыми породами (особенно в районе р. Базавлук), в процессе выветривания замещаются джефферизитами, а амфиболы в таких породах замещаются большей частью нонтронитом.



Рассланцованные породы обычно не имеют переходных зон и покрываются мощным слоем пестроцветного каолина или охрами. Такая закономерность повсеместна, и в этих случаях амфиболы и хлориты сразу замещаются каолинитом или галлуазитом с интенсивным выделением гетита.

Тальк обладает большой устойчивостью к процессам выветривания. Значительно меньшей устойчивостью отличается биотит, который в переходной зоне обычно замещается гидробиотитом, весьма напоминающим вермикулит, но отличным от него по структуре: в нем переслаиваются беспорядочно пакеты 14 и 10 Å, отчего элементарная ячейка его несколько изменчива при нагревании и на рентгенограмме фиксируется яркая интерференция в пределах 11—13 кХ без других особенно заметных базисных максимумов. Гидробиотит, в отличие от других минералов переходной зоны, продолжает сохраняться в зоне пестроцветного каолина и почти полностью замещается каолинитом в верхней части зоны. В одной из скважин, пробуренных в серпентинитах Побужья, нами наблюдалось необычное замещение биотита керолитом. По своему характеру побужский керолит многим напоминает уральский α-керолит (<sup>14</sup>), но он более окристаллизован и в одномерном анализе отражений (00l) довольно удовлетворительно был испытан пробой со структурой, подобной хлоритовой, но без определенного порядка (подобно обменным катионам) расположенной между пакетами (2:1) Mg(OH)<sub>2</sub>, частично замещенной водой.

Кора выветривания кислых пород детально не исследовалась, но общие данные позволяют заключить, что эти породы каолинизировались непосредственно, без переходных стадий образования гидрослюд по плагиоклазам, а если они имели место, то являлись продуктами дальнейшей гидратации слюд (в подавляющем большинстве биотита). Светлые каолины обычно не покрываются бокситовыми образованиями, а сменяются глинами.

Почти повсеместно верхняя часть пестроцветного каолина содержит большие или меньшие количества свободного глинозема и затем резко сменяется бокситовым или бокситовидным пластом. Иногда (особенно на Высокопольском месторождении (<sup>14</sup>)) наблюдались постепенные переходы каолина в боксит. Накопление глинозема можно объяснить дальнейшим разрушением каолинита в процессе выветривания с образованием гиббсита или (реже) бемита и SiO<sub>2</sub>-компонентов (в общем случае неопределенных). Такие замещения обнаружены нами во вторичном каолине Новоселицкого месторождения (<sup>10</sup>) и наблюдались в шлифах.

Аналогичные замещения также наблюдались Е.С.Шалыт в перемытом первичном каолине на коре выветривания кислых пород под толщей Новоселицкого вторичного каолина. Однако имеют место образования гидраргиллита непосредственно по амфиболам (<sup>16</sup>) и хлоритам (<sup>5</sup>), также наблюдавшиеся в шлифах.

Наше мнение о замещении каолинита гидраргиллитом (<sup>10</sup>) сводится к признанию решающей роли разрушительного действия на каолинит органических кислот и, по-видимому, бактерий при совместном нахождении их в совершенно свежем осадке или при обработке верхней части каолиновой зоны. Возможно, что этот процесс ускоряется присутствием гидроокислов железа в условиях теплого и влажного климата.

Резкое увеличение содержания R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в бокситовых образованиях, покрывающих пестроцветный каолин, по сравнению с его содержанием в самом каолине (что имеет место почти повсюду, где он развит), не может объясняться повсеместным распространением нижнего уровня грунтовых вод, так как локальный его характер является доминирующим.

Таким образом, наряду с разрушением минералов исходных пород, дающих определенную, а иногда и основную долю свободного глинозема, значительная (а местами и главная) часть его может образовываться за счет разрушения каолинита с последующим переотложением *in situ* на склонах депрессий в виде бокситовых осадков (<sup>3</sup>). Эти два обстоятельства всегда



должны приниматься во внимание при рассмотрении минералогии и химизма верхних частей коры выветривания и покрывающих ее бокситовых образований.

Поступило  
14 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. С. У с е н к о, Архейские метабазиты и ультрабазиты Украинского кристаллического массива, Киев, 1953. <sup>2</sup> И. И. Г и н з б у р г, Тр. Инст. геол. наук, в. 81, № 2 (1947). <sup>3</sup> Ю. Б. Б а с с, Сборн. Бокситы, их минералогия и генезис, Изд. АН СССР, 1958. <sup>4</sup> Е. Г. Куковський, Геол. збірн., № 8 (1959). <sup>5</sup> Е. Г. Куковский, Мин. сборн. Львовск. геол. общ., № 14 (1960). <sup>6</sup> Е. Г. Куковский, И. Д. Седлецкий, ДАН, 108, № 4 (1956). <sup>7</sup> Е. Г. Куковский, А. Б. Островская, Сборн. Бент. гл. Украины, в. 4, Киев, 1960. <sup>8</sup> Е. Г. Куковский, Мин. сборн. Львовск. геол. общ., № 12 (1958). <sup>9</sup> Е. Г. Куковский, Термические и рентгенографические исследования продуктов выветривания амфиболитов юга Украинского кристаллического массива, Диссертация, Киевский университет, 1956. <sup>10</sup> Е. Г. Куковский, Матер. к совещ. Международн. комиссии по глинам, Изд. АН СССР, 1960. <sup>11</sup> В. П. А н а н ь е в, Е. Г. Куковский, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 85, в. 2 (1956). <sup>12</sup> Е. Г. Куковский, Мин. сборн. Львовск. геол. общ., № 15 (1961). <sup>13</sup> И. И. Гинзбург, А. П. Никитина, Сборн. Кора выветривания, в. 2 (1956). <sup>14</sup> И. А. Рукавишников, Сборн. Кора выветривания, в. 2 (1956). <sup>15</sup> Е. Г. Куковский, Зап. Киевского отд. Всесоюзн. мин. общ., № 1 (1961). <sup>16</sup> Ю. Б. Б а с с, Докл. на 2 сессии по размещ. полезн. иск. и прогноз. картам, Киев, 1960. <sup>17</sup> М. К. Д а р а с е л и я, Красноземные и подзолистые почвы Грузии, Махарадзе—Анасеули, 1949.

Ю. П. НЕПРОЧНОВ

## МОЩНОСТЬ ОСАДКОВ КОТЛОВИНЫ АРАВИЙСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 30 III 1961)

В конце 1960 г. во время 33-го рейса экспедиционного судна «Витязь» были проведены сейсмические работы методом отраженных волн в Аравийской котловине Индийского океана с целью изучения мощности и строения донных отложений.

Исследования проводились с помощью пьезосейсмографной косы, которая широко применяется в последние годы Институтом океанологии (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В работах использовалась коса длиной 500 м; расстояние между сейсμοприемниками было равно 100 м; глубина погружения приемников — около 15 м. Взрывались заряды тротила весом 4 кг на глубине 1,2 м. Регистрация сейсмограмм велась на осциллографе ПОБ-14 через усилители с максимумом частотной характеристики на 30 гц.

Схема расположения пунктов регистрации приведена на рис. 1; там же показаны основные изобаты, взятые из Морского атласа (1950 г.). Всего было выполнено 23 сейсмических станции. На большинстве станций в районе исследований дно Аравийской котловины ровное со слабым подъемом на север. Лишь на юге и востоке оно осложнено подводными поднятиями, связанными с Аравийско-Индийским хребтом, Мальдивскими и Лаккадивскими островами (станции №№ 1, 7, 14, 15, 17, 23).

На сейсмограммах выделяются волны, отраженные от дна моря и от нижележащих границ раздела. Кроме того, обычно хорошо выделяются повторные отражения от дна (кратные отражения в водном слое). Путем сравнения амплитуд этих волн определялся коэффициент отражения дна. По значениям коэффициентов отражения и плотности осадков (плотности определялись в колонках донных отложений, взятых грунтовыми трубками) вычислялись скорости продольных сейсмических волн в осадках. Учитывая частоту регистрируемых колебаний, эти скорости следует отнести к верхней части (50—100 м) осадочного слоя. Значения скоростей изменяются для разных станций от 1500 до 2300 м/сек.; наименьшие скорости получены в юго-восточной части котловины (станции №№ 20, 21, 22).

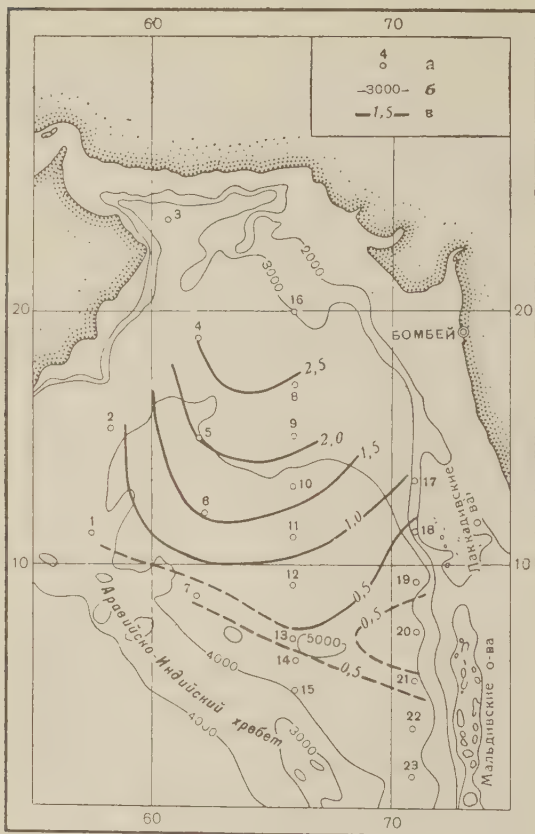
Характерной особенностью большинства сейсмических записей является наличие интенсивного отражения от границы раздела, расположенной ниже дна моря. Амплитуда этих волн сравнима с амплитудой волн, отраженных от дна, а иногда даже превышает ее. Указанное отражение хорошо коррелируется по динамическим и кинематическим признакам от станции к станции, особенно в северной половине котловины. Оно отсутствует лишь на станциях №№ 3, 15, 16 и 23. По сейсмограммам были определены глубины залегания опорного отражающего горизонта и построена карта мощностей осадков, расположенных выше этого горизонта (рис. 1). При вычислении глубин использовалось осредненное значение скорости в осадках  $v = 2,0$  км/сек. На рис. 2 приведен сейсмический разрез от станции № 8 до станции № 14. Видно, что мощность осадков выше опорного отражающего горизонта постепенно уменьшается с севера на юг от 2,5 до 0,5 км. Наименьшие мощности (менее 0,5 км) приурочены к южной, самой глубоководной, части Аравийской котловины.

Применявшийся метод исследований не позволяет определить, с какими породами связан опорный отражающий горизонт. Можно высказать лишь следующие предположения, основанные на анализе сейсмограмм.

На станциях №№ 4, 5, 8, 9 и 10 до опорного отражения регистрируются несколько (от 4 до 10) сравнительно слабых отраженных волн от промежуточных границ раздела. После опорного отражения на этих станциях больше не выделяется регулярных отраженных волн. Интенсивное отражение здесь связано, по-видимому, с кровлей кристаллического фундамента, выше которого залегает слабо расчлененная песчано-глинистая осадочная толща.

На остальных станциях наблюдается иная картина. Там после интенсивного опорного отражения регистрируются еще 1—2 отраженных волны от нижележащих горизонтов, корреляция которых от станции к станции, к сожалению, затруднена из-за искажающего влияния верхней резкой границы. Интенсивное отражение на этих станциях связано, скорее всего, с границей раздела между неуплотненными осадками и плотными литифицированными осадками (например, известняками). Реальная возможность образования подобного рода плотных осадоч-

Рис. 1. Схема расположения сейсмических станций и карта мощностей малоуплотненных осадков Аравийской котловины. а — сейсмические станции, б — изобаты (в метрах), в — линии равных мощностей осадков (в километрах)



ных пород в глубоководных впадинах показана в работе Э. Гамильтона (3). Таким образом, опорный отражающий горизонт, по которому построена карта мощностей осадков, вероятно, не является однородным на всей ис-

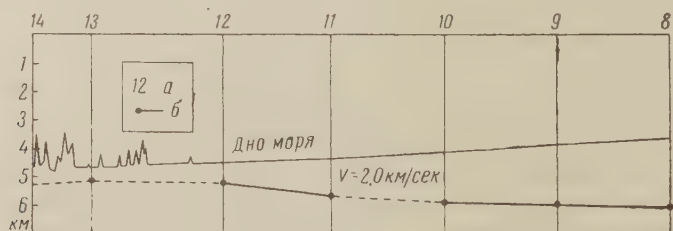


Рис. 2. Сейсмический разрез от станции № 8 до станции № 14. а — номера станций, б — опорный отражающий горизонт. Соотношение вертикального и горизонтального масштабов 1 : 56

следованной территории. В то же время эта карта несомненно отражает распределение мощностей малоуплотненных осадков и дает возможность

судить о ходе процессов осадконакопления в Аравийской котловине. Основные массы осадочного материала очевидно поступали в котловину с севера и северо-востока. Увеличение мощности неуплотненных осадков на станции № 20 по сравнению со станциями №№ 18, 19 и 21 свидетельствует о том, что дополнительное поступление осадочного материала, по-видимому, происходило через пролив между Мальдивскими и Лаккадивскими островами.

Приведенная карта, конечно, нуждается в дальнейшей детализации и уточнении, особенно в западной части, где станции расположены очень редко, и на юге, где из-за неровностей рельефа можно ожидать больших колебаний мощности осадков. Необходимы также более точные определения скоростей прохождения сейсмических волн в осадках. Весьма вероятно, что в северной части котловины, где мощность осадков велика, средняя скорость этих волн в них больше (из-за возрастания скорости с глубиной), чем принято при построении карты, а следовательно, несколько больше будут и глубины опорного отражающего горизонта. Для определения типа пород, с которыми связаны интенсивные отражения, надо провести достаточно детальные работы методом преломленных волн.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. П. Непрочнов, М. Ф. Михно, ДАН, 137, № 5 (1961). <sup>2</sup> С. И. Зверев, В. М. Ковылин, Г. Б. Удинцев, ДАН, 135, № 6 (1960). <sup>3</sup> E. L. Hamilton, Bull. Geol. Soc. Am., 70, № 11 (1959).



Е. А. ШАБАЕВА

**К ПЕТРОГРАФО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ  
ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУШКИНСКОГО РАЙОНА  
ТУРКМЕНИИ**

*(Представлено академиком Н. М. Страховым 13 III 1961)*

При комплексном изучении керна скважин юго-востока Туркмении, которое проводится в содружестве с Управлением геологии и охраны недр при Совете Министров ТуркмССР, особое внимание было уделено нами скважине № 29 (в 7 км от г. Кушки), пробуренной с почти полным отбором керна и прошедшей весь палеоген общей мощностью 968 м.

Для палеогеновых отложений Кушкинского района, где органические остатки чрезвычайно редки и плохой сохранности, литолого-минералогические исследования приобретают особо важное значение. Известные работы ряда авторов по исследованию палеогеновых отложений указанного района (<sup>1-7</sup>) посвящены главным образом изучению органических остатков и созданию стратиграфических схем. Литолого-минералогической характеристикой этих отложений специально никто не занимался.

Настоящая статья посвящается некоторым результатам петрографо-минералогических исследований отложений разреза скважины № 29, проведенных автором с целью выявления коррелятивных признаков стратиграфических подразделений палеогена этого района.

Исследованию были подвергнуты все литологические типы пород, в том числе и широко развитые здесь глины. Изучение состава последних проводилось при помощи комплекса известных методов: оптического, химического, рентгеноструктурного, термического, электронномикроскопического и метода окрашивания органическими красителями.

Указанные исследования позволили охарактеризовать полный вещественный состав пород, на основании которого можно сделать следующие выводы.

1. В палеогеновом разрезе скважины № 29 четко выделяются шесть литологических комплексов (рис. 1), каждый из которых характеризуется определенными типами пород и свойственными им ассоциациями тяжелых, легких и глинистых минералов. Сопоставление особенностей состава различных комплексов дано в табл. 1.

2. Наличие руководящих минералогических ассоциаций для каждого комплекса пород выдвигает их как минералогические коррелятивы для литостратиграфических сопоставлений палеогена этого района. Представляет интерес, что наряду с минералами песчано-алевритовой фракции в качестве коррелятивов могут быть использованы и глинистые минералы.

3. Разрез палеогеновых отложений изученной скважины палеонтологически не охарактеризован (плохая сохранность фауны). Однако по петрографо-минералогическим показателям и по своему стратиграфическому положению выделенные комплексы могут быть условно сопоставлены с палеонтологически установленными для юго-востока Туркмении стратиграфическими подразделениями.

Эти сопоставления в соответствии с общепринятой стратиграфической схемой, предложенной О. С. Вяловым (<sup>4</sup>) и дополненной В. И. Солуным (<sup>7</sup>), приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Сопоставление литолого-минералогического состава различных комплексов пород скважины № 29

Предполагаемый возраст		Комплекс	Интервал, м	Мощность, м	Литологический состав	Руководящие минералы		Вулканическая пачка
слои	свита					фр. 0,25—0,01 мм	фр. <0,001 мм	
Туркестанские		VI	19—307	288	Туфы роговообманково-пироксеновых андезитов, переслаивающиеся с переложенными туфами того же состава. В различной степени замещены монтмориллонитовой глиной	Пироксен, роговая обманка, плагиоклаз	Монтмориллонит	4-я
	Надшорсафетская	V	307—423	116	Туфогенные породы: песчанки, алевролиты, глины и их смешанные разновидности с редкими прослойками гравийного материала. Широкопластичский материал составляет 10—40%, осадочный (терригенный) 60—90%	Эпидот, магнетит, плагиоклаз	Монтмориллонит с гидрослюда	3-я
	Шорсафетская	IV	423—517	94	Известняки песчано-алевритовые, слабоглинистые с редкими прослойками известковистых глин; в нижней части тончайшие прослойки гравийного материала	Гранат, сфен, плагиоклаз	Монтмориллонит с палеогорскитом	2-я
Сузакские	Подшорсафетская	III	517—621	104	Глины монтмориллонитовые с пепловой (стружкой) и призмью вулканического стекла и другого пирокластического материала	Турмалин, плагиоклаз	Монтмориллонит	1-я
		II	621—862	123,5 31,5 56	1. Глины гидрослюдистые, алевритистые, слабо известковистые 2. Песчанки и алевролиты известковые 3. Глины гидрослюдистые, алевритистые, известковистые	Мух. конит, кварц	Гидрослюда	
		I	862—908	105	Известняки органогенные, микрозернистые, оолитовые, песчанистые с гнездами и линзами ангидрита. Доломиты с прослойками гидрослюдистых глин	Циркон, турмалин, гранат, кварц	Гидрослюда с эпигенетическим каолинитом	

4. В образовании отложений палеогена изученного разреза большая роль принадлежит неоднократно повторяющейся здесь вулканической деятельности. Наиболее ранняя эффузивная пачка (1-я), фиксированная нами впервые, приурочена к началу формирования пород III комплекса (предположи-

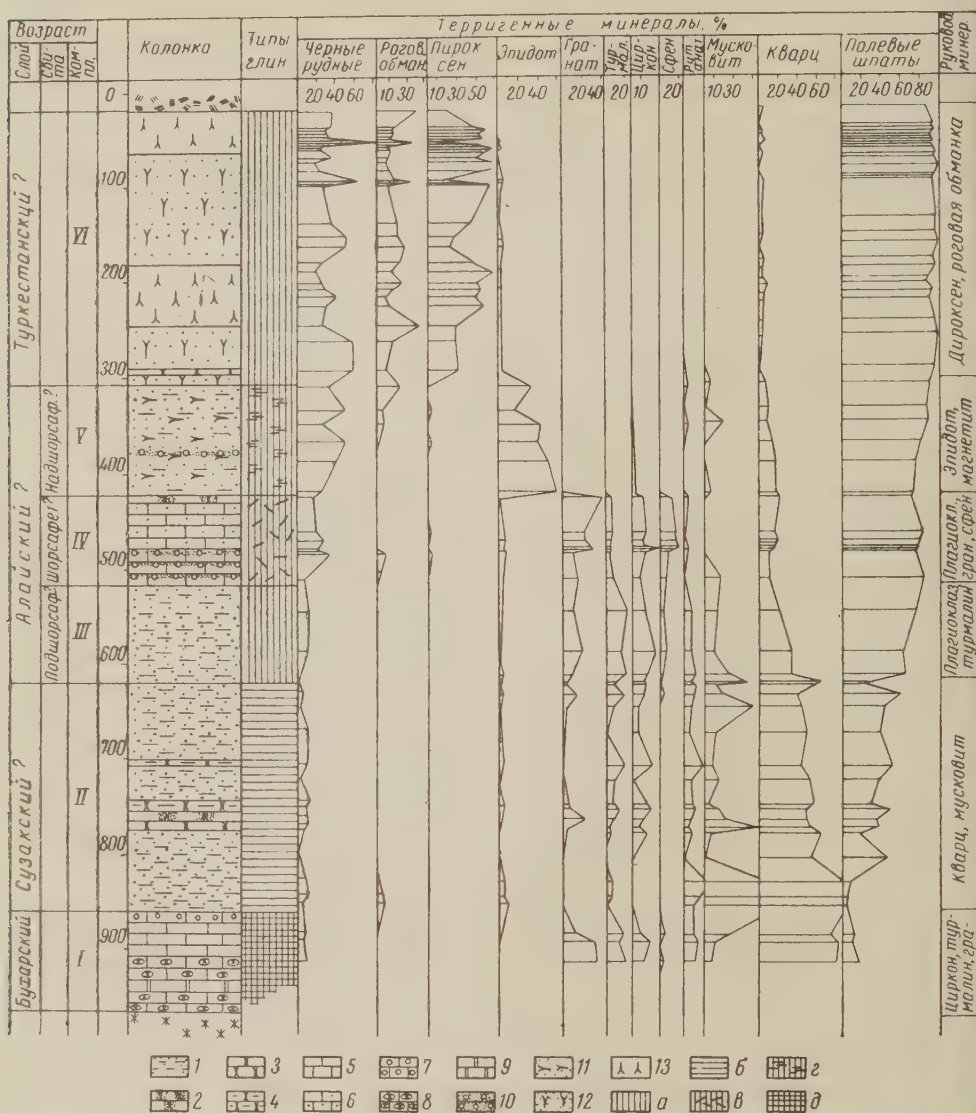


Рис. 1. Литолого-минералогическая колонка скважины № 29. 1 — глины песчано-алевритистые; 2 — песчаник; 3 — алевролит; 4 — алевролит глинистый; 5 — известняк; 6 — известняк песчано-алевритовый; 7 — известняк оолитовый; 8 — известняк органогенный; 9 — доломит; 10 — гравелит, конгломерат; 11 — туфогенные породы; 12 — туфы рогово-обманково-пироксенового андезита; 13 — переотложенные туфы. Глины: а — монтмориллонитовая, б — гидрослюдистая, в — палыгорскит-монтмориллонитовая, г — гидрослюдисто-монтмориллонитовая, д — каолинит-гидрослюдистая

тельно низы алайских слоев) и представлена толщей вулканического пепла, мощностью 104 м. Продуктом подводного разложения этой толщи являются монтмориллонитовые глины, сохранившие типичную реликтовую структуру пепла и примесь обломков пирокластического материала. Следы следующей магматической пачки фиксируются в песчано-известковых породах IV комплекса (по-видимому стратиграфический аналог шорсафета) в виде многочисленных плохо отсортированных обломков плагиоклазового анде-

Схема сопоставления вулканических фаз палеогена юго-востока Туркмении по данным разных авторов

Отдел, подотдел	Слой	Свита	Вулканическая пачка			
			В. Н. Огнев (°)	О. С. Вялов (4)	В. И. Солун (7)	Е. А. Шаббаева
Верхний эоцен	Туркестанские	Намаксарская	Еройланская		Ойландузская	4-я
		Бадхызская			Акар-Чешминская	
Средний эоцен	Алайские				Чакмаклинская	
		Надшорсафетская	Кушкинская	Кушкинская	Кушкинская	3-я
			II Чакмаклинская			
		Шорсафетская	I Чакмаклинская			2-я
		Подшорсафетская				1-я
Нижний эоцен	Сузакские					

зита со стекловатой основной массой. В вышележащем, V, комплексе пород (предполагаемая надшорсафетская свита) отмечается 3-я эффузивная пачка, представленная также обломками плагиоклазового андезита. Эффузивный материал в породах этого комплекса составляет от 10 до 40%. Наконец, туфами роговообманково-пироксенового андезита представлена 4-я вулканическая пачка. Этими туфами сложен наиболее поздний по возрасту комплекс пород разреза, относимый нами к туркестанским слоям.

Последняя фаза вулканизма, судя по наличию в толще андезитовых туфов прослоев переотложенных туфов (песчаников, алевролитов и глинистых алевролитов пирокристаллического состава), не была непрерывной. Вулканическая деятельность в этот период троекратно ослабевала, чтобы через определенные промежутки времени возобновиться вновь. В периоды затишья извержений уже сформировавшиеся толщи туфов подвергались размыву и переотложению.

Можно предположить, что выделенные В. И. Солуным (7) в туркестанских слоях три эффузивные пачки синхронны этому троекратному излиянию андезитовой магмы одной и той же вулканической фазы.

Сопоставление выявленных в разрезе скважины № 29 вулканических пачек с известными в литературе эффузивными проявлениями в палеогене юго-востока Туркмении схематически приводится в табл. 2.

Эти выводы, построенные по данным подробных исследований разреза одной скважины, требуют дальнейших подтверждений на разрезах скважин смежных районов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило  
24 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Д. Василевская, ДАН, 68, № 4, 753 (1957). <sup>2</sup> Н. Д. Василевская, А. В. Сидоренко, Изв. Туркм. фил. АН СССР, № 3 (1950). <sup>3</sup> П. М. Василевский, Изв. Гл. геол.-разв. упр., 40, № 3 (1930). <sup>4</sup> О. С. Вялов, ДАН, 52, № 7 (1946). <sup>5</sup> А. В. Данов, Геология СССР, 22, ТуркмССР, ч. 1, М., 1957, стр. 227. <sup>6</sup> В. Н. Огнев, Тр. Всесоюз. геол.-разв. объединения, в. 266 (1932). <sup>7</sup> В. И. Солун, ДАН, 121, № 4 (1958).



В. А. ЗАБЕЛИН

# О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ КРЕМНЕЗЕМА ОПАЛОВ И ЛЮССАТИТА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 III 1961)

Вопрос о кристаллических формах кремнезема в различных типах опалсодержащих пород представляет несомненный интерес. В той или иной мере степень кристаллизации опала и его кристаллическая форма должны отражать процесс перехода от первично аморфного кремнезема к наиболее энергетически устойчивой при низких температурах кристаллической структуре  $\alpha$ -кварца. В то же время строение кремнезема определяет многие важные физико-химические и физико-механические свойства кремнистых пород.

Анализ имеющихся в литературе данных по кристаллическим формам кремнезема в различных типах опалсодержащих пород (<sup>1-12</sup>) наводит на мысль, что во всех этих случаях мы имеем дело с одной общей модификацией кремнезема. По данным ряда авторов (<sup>7-11</sup>), опалы, люссатит, гиалиты и опаловый базис опалсодержащих пород самых различных районов имеют довольно близкие плотность (2,00—2,3) и показатель преломления (1,43—1,47). Минералого-петрографическое изучение позволяет во многих случаях относить их к одному парагенетическому ряду опала — люссатита (<sup>7, 8</sup>). Однако на основании рентгенографических исследований ряда авторов делается вывод о наличии в опалах различных форм кристаллического кремнезема:  $\beta$ -кристобалита и  $\alpha$ -кварца (<sup>9, 10</sup>),  $\alpha$ -тридимита (<sup>11</sup>),  $\alpha$ -кристобалита (<sup>1-8</sup>).

Для проверки предположения об общности кристаллической формы кремнезема в породах парагенетического ряда опала — люссатита и уточнения кристаллографической природы этой формы была проведена настоящая работа. Исследования проводились методами рентгенографического, электронографического и термографического анализа и изучения инфракрасных спектров пропускания в области 2—24  $\mu$ . Исследованию было подвергнуто более 30 образцов опалов и опалсодержащих пород различных районов\*. Краткая характеристика ряда образцов, упоминаемых в настоящей статье, приведена в табл. 1.

Таблица 1

№ обр.	Характеристика образца	Местонахождение
1	Благородный опал	Мексика, Zimpan
2	Благородный опал	Чехословакия, Cserwenitza
3	Опал	Южный Урал (кора выветривания)
4	Деревянистый опал	Саратовская обл.
5	Гейзерит	Исландия, Reikianes
6	Опока серая	Сталинградская обл., с. Каменный Яр
7	Черная опока	Саратов, Лысая гора
8	Трепел белый	Грузинская ССР, с. Кисатиби
9	Трепел белый	Могилев-Подольский, Винницкая обл.
10	Гиалит	Waltzsch, Богемия
11	Гиалит	Южный Урал (кора выветривания)

\* Образцы были получены в Минералогическом музее АН СССР и на кафедре минералогии и петрографии Саратовского университета.

Рентгенографические исследования проводились методом порошка на установках УРС-70К-1 и УРС-55. Для большей точности и общности измерений с каждого образца, как правило, получались две рентгенограммы на фильтрованных излучениях медного и железного антикатодов. Съемка проводилась как с вращением образцов, так и без него.

Исследования показали, что многие образцы обнаруживают скрытокристаллическое строение опалового базиса. В то же время некоторые благородные опалы (образец № 2), все гиалиты (№№ 10, 11), некоторые трепелы (№ 8) и диатомиты не дали на рентгенограммах резких дифракционных линий, т. е. оказались рентгеноаморфными. По общему характеру рассеяния рентгеновских лучей, величинам межплоскостных расстояний, распределению интенсивностей линии рентгенограммы образцов скрытокристаллических опалсодержащих пород весьма сходны между собой и напоминают  $\alpha$ -кристобалит (табл. 2).

Таблица 2

№ линии	Обр. № 1		Обр. № 4		Обр. № 5		Обр. № 7		Обр. № 9		Люссатит *		$\alpha$ -Кристобалит	
	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
1	—	—	5,18	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4,28	8	4,29	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4,00	10	4,07	10	4,06	10	4,10	10	4,04	10	4,01	Ярк.	4,03	10
4	3,32	3	3,34	6	—	—	3,32	6	3,32	3	3,33	Ярк.	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,13	6
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,84	7
7	2,478	8	2,486	8	2,485	8	2,49	8	2,481	7	2,48	Ярк.	2,481	8
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,461	4
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,33	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	2,26	1	—	—	2,25	—	—	—
11	2,102	2	2,110	2	2,117	2	2,08	2	2,120	2	—	—	2,112	5
12	2,043	2	2,042	3	2,036	3	—	—	2,024	2	—	—	2,045	5
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,924	6
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,867	6
15	—	—	1,085	2	—	—	1,812	1	—	—	1,82	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,754	2
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,726	4
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,687	6
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,630	2
20	1,611	3	1,610	3	1,613	5	1,621	3	1,615	3	1,61	—	1,608	6
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,597	4
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,567	4
23	—	—	1,538	2	—	—	1,528	1	—	—	—	—	1,530	6
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,492	6
25	1,435	3	1,436	2	1,439	3	1,438	2	1,431	2	1,438	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,428	5
27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,417	4
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,395	4
29	1,360	2	1,364	3	1,358	2	1,361	1	1,350	1	1,378	Ярк.	1,363	5
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,331	5
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,295	5
32	1,283	1	—	—	—	—	1,277	1	—	—	—	—	1,278	5
33	1,245	1	1,242	2	1,247	2	1,248	1	1,243	1	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,221	4
35	1,190	3	1,194	3	1,192	4	1,196	1	1,191	3	—	—	—	—
36	—	—	1,177	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1,181	4

\* По данным (7).

Наряду с линиями крупнодисперсного, а иногда и высокодисперсного образца № 4) кварца (линии №№ 4, 15, 23, 29), остальные линии представляют собой линии опала, претерпевшего кристаллическое перерождение. Как следует из сравнения с результатами ряда авторов (<sup>1-4, 8</sup>), линии, соответствующие таким же межплоскостным расстояниям, наблюдаются на всех опалсодержащих породах скрытокристаллического строения. Более

того, проведенный нами по данным работы (7) расчет величин межплоскостных расстояний люссатита дает практически совпадающие с предыдущими величины (табл. 2). Это подтверждает, что люссатит является как бы продуктом кристаллического перерождения опала, а сами опалы наряду с аморфным кремнеземом содержат скрытокристаллический люссатит. В случаях глубокого кристаллического перерождения и значительных размеров кристаллических участков (порядка  $10^{-4}$  см) при рассмотрении под микроскопом наблюдается оптическая анизотропия опалов (6, 8); такой случай мы наблюдаем, в частности, на образце № 4.

Электроннографические исследования также подтверждают справедливость парагенетического рассмотрения опала и люссатита и общность кристаллической решетки для различных типов опалсодержащих пород.

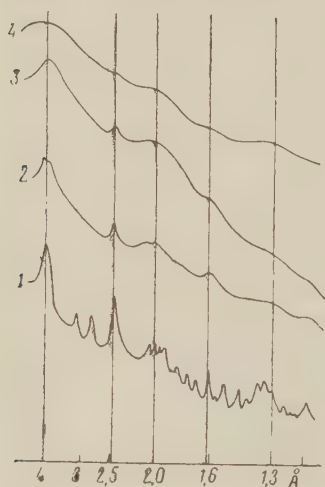


Рис. 1. Микрофотометрические кривые электронограмм. 1 — искусственного  $\alpha$ -кварцалита, 2 — опала № 3, 3 — опалы № 6, 4 — гялалита № 11

Интересно, что рентгеноаморфные опалы, гялалиты, а также и искусственно получаемые силикагели дают картину рассеяния электронов, очень сходную с образцами скрытокристаллических опалов (рис. 1). Однако размеры кристаллических образований (зародышей) люссатита в этих случаях очень малы (порядка  $10^{-7}$  см), вследствие чего вполне четких линий на рентгенограммах и электронограммах указанные образцы не дают. За счет меньшей длины волны излучения дифракционные линии на электронограммах заметно сужены по сравнению с рентгенограммами.

Таким образом, можно считать, что процесс самопроизвольного кристаллического перерождения является общим для всех опалсодержащих пород; в этом процессе все они проходят стадию скрытокристаллического люссатита.

Что касается кристаллической решетки этой формы кремнезема, то отождествление ее с решеткой  $\alpha$ -кварцалита (1-8), как уже указывалось нами ранее (12), вряд ли возможно. Рентгенограммы и электронограммы

исследованных пород не обнаруживают многих линий, весьма характерных и достаточно интенсивных у  $\alpha$ -кварцалита (линии №№ 5, 6, 8, 13, 14, 17, 18 и т. д.), в то же время появляются характерные линии, не наблюдающиеся у последнего (№№ 10, 25, 33). Инфракрасные спектры опаловых пород также отличаются от спектров  $\alpha$ -кварцалита, в частности не наблюдается характеристичной для последнего полосы поглощения у 16  $\mu$ . Специфичным для термограмм кварцалита является термический эффект превращения  $\alpha$ - в  $\beta$ -модификацию, наблюдаемый при 180—270°. При всей прецизионности проводившихся нами исследований, в люссатитсодержащих породах этот эффект обнаружен не был, в то время как при наличии 5%  $\alpha$ -кварцалита в искусственно приготовленной смеси эффект ясно фиксировался.

Нельзя не отметить исключительно интересной аналогии кристаллической формы кремнезема опалов с  $\beta$ -кварцалитом. Как показали расчеты (по образцам №№ 5, 9), отражательные рефлексы рентгенограмм люссатитсодержащих пород (линии кварца исключались) индицируются в кубической сингонии, причем теми же индексами отражающих решеток, как и наиболее интенсивные рефлексы  $\beta$ -кварцалита. Однако постоянная решетки  $a = 7,05$  Å отлична от  $a = 7,16$  Å  $\beta$ -кварцалита, что и вызывает различия в наборе межплоскостных расстояний.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно считать, что опал в процессе кристаллического перерождения проходит метаста-

бильную кристаллическую форму (люссатит), несколько отличную от известных кристаллических модификаций кремнезема.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить сердечную благодарность проф В. С. Васильеву, доц. С. И. Сорокину, а также Т. С. Евелевой и Ю. В. Жаркову за внимание и помощь при выполнении настоящей работы.

Научно-исследовательский институт механики и физики  
при Саратовском государственном университете

Поступило  
5 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Васильев, В. С. Веселовский, ЖФХ, 7, 918 (1936).  
<sup>2</sup> И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951. <sup>3</sup> Г. И. Бушинский, В. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 96, 817 (1954). <sup>4</sup> В. В. Власов, У. Г. Дистанов и др., ДАН, 128, 1254 (1959). <sup>5</sup> F. Laves, Naturwiss., 27, 42, 705 (1939). <sup>6</sup> В. И. Степанов, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 88, 4, 476 (1959). <sup>7</sup> Б. В. Залесский, З. А. Сафонова, Сборн. акад. Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения, Изд. АН СССР, 1946. <sup>8</sup> В. С. Васильев, Докторская диссертация, Саратовск. гос. унив., 1951; Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4, Львов, 1956, стр. 292. <sup>9</sup> E. Neuwirth, Tschermarks mineral. u. petrogr. Mitt., 3, № 1, 32 (1952). <sup>10</sup> E. P. Dwyer, D. P. Mellor, Min. abstr., 6, № 1, 57 (1935). <sup>11</sup> C. V. Ramana, A. Jayaramana, Proc. Indian Akad. Sci., 38, A, 5 (1953). <sup>12</sup> В. А. Забелин, ДАН, 135, № 6, 1491 (1960).



С. В. МАЛИНКО и А. Е. ЛИСИЦЫН  
НОВЫЙ МИНЕРАЛ БОРА — НИФОНТОВИТ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 15 III 1961)

При изучении скарнового меднорудного месторождения Урала нами обнаружен новый борат кальция. В светлую память о талантливом советском геологе Романе Владимировиче Нифонтове, многие годы плодотворно работавшем во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья и безвременно скончавшемся в 1960 году, новому минералу присвоено название — нифонтовит (nifontovite).

Участок месторождения, на котором обнаружен нифонтовит, приурочен к контакту кварцевых диоритов и мраморизованных известняков, осложненному двумя пересекающимися разломами. В контакте известняков и кварцевых диоритов развита зона пироксен-гранатового скарна, мощностью от 30 до 60 м. Скарн сложен пироксеном типа диопсида и гранатом промежуточного гроссуляр-андрадитового состава; местами скарн интенсивно эпидотизирован и хлоритизирован. Борная минерализация в скарне отсутствует.

Нифонтовит обнаружен на расстоянии 20—25 м от зоны пироксен-гранатового скарна и приурочен к мраморизованным известнякам, слабо скарнированным минерализованным гранатом и реже — диопсидом. Необходимо отметить, что в этой же зоне скарнированных известняков ранее Е. С. Петровой <sup>(1)</sup> были обнаружены два новых кальциевых бората — кальциборит  $\text{Ca}_5\text{B}_8\text{O}_{17}$  и фроловит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ . Позднее нами <sup>(2)</sup> здесь же был найден магниезиальный борат — ашарит  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, новый минерал — нифонтовит является четвертым боратом, обнаруженным в этом участке месторождения. Выделения нифонтовита приурочены к гнездам граната, располагаются по периферии этих гнезд и занимают промежутки между отдельными гранатовыми зернами, а также образуют тонкие (мощностью 1—2 мм) мономинеральные прожилки в скарнированном мраморизованном известняке (рис. 1).

В том же образце, где обнаружен новый борат кальция, наблюдаются многочисленные мелкие гнездышки ашарита, иногда мельчайшие иголки ашарита включены в зерна нифонтовита.

Таблица 1

Компоненты	Содержание, вес. %	Молекулярные количества			Соотношения	Теоретический состав	
		общие	примесей	нифонтонита		содерж., вес. %	соотношения
$\text{SiO}_2$	2,09	0,03	0,03	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,72	0,007	0,007	—	—	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,23	0,009	0,009	—	—	—	—
FeO	не обн.	—	—	—	—	—	—
CaO	33,00	0,59	0,03	0,56	1	33,56	1
MgO	0,47	0,012	0,012	—	—	—	—
$\text{B}_2\text{O}_3$	39,58	0,568	0,006	0,562	1	41,67	1
$\text{CO}_2$	не обн.	—	—	—	—	—	—
MnO	не обн.	—	—	—	—	—	—
$+\text{H}_2\text{O}, t=800^\circ$	23,35	1,297	0,006	1,291	2,3	24,77	2,3
$-\text{H}_2\text{O}$	не обн.	—	—	—	—	—	—
F	не обн.	—	—	—	—	—	—
$\Sigma$	100,44						

Нифонтовит образует бесцветные прозрачные зерна и кристаллы размером 0,05—1 мм, обладающие стекляннм блеском (рис. 2). Кристаллы, изучение которых будет выполнено в дальнейшем, являются, по-видимому, двойниками. Удельный вес минерала 2,36, твердость 3,5. В воде нерастворим. В 10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10%  $\text{HCl}$  медленно растворяется при комнатной температуре и быстро при небольшом подогревании. В длинных ультрафиолетовых лучах минерал люминесцирует фиолетовым цветом. Показатели преломления, измеренные в иммерсии методом центрального экранирования (измерения проведены Ю. А. Черкасовым), составляют  $N_p = 1,575 \pm 0,001$ ,  $N_m = 1,578 \pm 0,001$ ;  $N_g = 1,584 \pm 0,001$ ;  $N_g - N_p = 0,009$ . Двуосный, оптически положительный,  $2V = +76^\circ$ . Дисперсия оптических осей сильно выражена,  $r > V$ . В отдельных зернах при угасании наблюдаются аномальные интерференционные окраски. Как показали измерения на федоровском столике, двойниковая ось перпендикулярна плоскости сростания.



Рис. 1. Прожилек нифонтовита в скарированном известняке. Микрофотография шлифа;  $30\times$ , николи скрещены

Ориентировка оптической индикатрисы по отношению к двойниковой плоскости следующая:  $d N_g = 48^\circ$ ,  $d N_m = 74^\circ$ ,  $d N_p = 47^\circ$ . Удлинение положительное, угасание косое. Наблюдается слабо выраженная спайность по удлинению зерен. Острая биссектриса ( $N_g$ ) образует со спайностью угол  $32^\circ$ . Ориентировка оптической индикатрисы по отношению к спайности следующая: сп  $N_g = 60^\circ$ , сп  $N_m = 80^\circ$ , сп  $N_p = 30^\circ$ . Сингония, по-видимому, низшая (моноклиная или триклинная).

Химический состав и данные пересчета приведены в табл. 1 (анализ проведен Н. Н. Кузнецовой и Г. В. Розовской).

Небольшая примесь Si, Al, Fe и Mg объясняется присутствием незначительных количеств граната андрадит—гроссулярового состава и мель-

Таблица 2

№№ п.п.	I	$d_\alpha$ , Å	№№ п.п.	I	$d_\alpha$ , Å	№№ п.п.	I	$d_\alpha$ , Å	№№ п.п.	I	$d_\alpha$ , Å
1	8	7,04	11	2	(3,22)	21	1	1,940	31	2	1,377
2	2	5,62	12	7	3,02	22	2	(1,905	32	1	1,344
3	5	5,46	13	5	(2,94	23	7	1,825	33	1	1,301
4	2	4,37	14	6	2,70	24	2	1,776	34	1	1,281
5	1	(4,20)	15	1	(2,65)	25	4	1,729	35	1	1,248
6	1	4,00	16	10	2,41	26	3	1,690	36	1	1,178
7	7	3,79	17	8	2,21	27	1	1,641	37	2	1,131
8	7	3,66	18	1	2,13	28	1	1,540	38	3	1,117
9	1	3,51	19	7	2,05	29	1	1,471	39	1	1,085
10	2	(3,35)	20	1	(2,00)	30	1	1,407	40	1	1,059

чайших тонких иголочек ашарита, находящихся с нифонтовитом в тесном сростании. Кроме того, спектральный анализ установил в нифонтовите незначительные содержания (0,001—0,01%) Mn, Ti, Cu, As.

Исходя из данных табл. 1, формула нового бората представляется в следующем виде:  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом,

нифонтвит является водным метаборатом кальция. До сих пор из группы метаборатов кальция известно лишь одно природное соединение — фроловит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ , обнаруженный в том же месторождении, что и нифонтвит, и отличающийся от последнего большим содержанием воды. Известны также синтетические метабораты кальция, отвечающие составу  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (<sup>3, 4</sup>).

Дебаграмма нифонтвита, полученная Г. А. Сидоренко, показала, что описываемый минерал дает четкую индивидуальную дифракционную



Рис. 2. Зерна нифонтвита из прожилка;  
30 ×

(рис. 3) характеризуется четырьмя эндотермическими эффектами при 240, 273, 322 и 639° и одним экзотермическим эффектом при 720° и не соответствует кривым нагревания известных боратов.

Таким образом, по кристаллооптическим свойствам, химическому составу, рентгенометрической и термической характеристикам, минерал не может быть отождествлен ни с одним из известных ныне боратов, природных или синтетических и должен рассматриваться как новый минеральный вид.

Выделение нифонтвита по трещинкам, обрастание им зерен граната и иголок ашарита, а также его собственные свойства (высокое содержание воды, низкие температуры дегидратации) свидетельствуют о том, что этот минерал является поздним низкотемпературным образованием.

Образец нифонтвита и оригиналы исследования хранятся во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья.

Авторы приносят благодарность Н. Н. Кузнецовой, В. М. Пенсионеровой, Г. В. Розовской, Л. И. Рыбаковой, Г. А. Сидоренко и Ю. А. Черкасову за участие в изучении нового минерала.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья

Поступило  
3 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. С. Петрова, Тр. Инст. горнохим. сырья, в. 2, 218 (1955). <sup>2</sup> С. В. Малинко, Бюлл. научно-техн. информ. Мин. геол. и охр. недр, №1 (30), 12 (1961). <sup>3</sup> А. Г. Курнаков, Изв. СФХА, 15, 125 (1947). <sup>4</sup> А. Г. Курнакова, Изв. СФХА, 18, 221 (1949).

картину и не идентифицируется ни с одним из известных ранее изученных боратов (природных или синтетических). Значения межплоскостных расстояний нифонтвита приведены в табл. 2.

Съемка дебаграммы велась на нефiltroванном железном излучении, при напряжении 35 кв, токе 12 ма, в течение 6 час. в камере диаметром 57,3 мм, диаметр образца 0,3 мм. Интенсивность линий оценивалась визуально по десятибалльной шкале.

Термический анализ минерала произведен Л. И. Рыбаковой. Полученная кривая нагревания нифонтвита

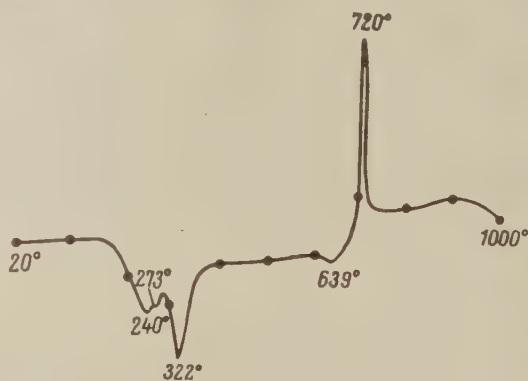


Рис. 3. Кривая нагревания нифонтвита



А. Л. ЮРЕВИЧ

# ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ АКЧАГЫЛЬСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИБАЛХАНСКОГО РАЙОНА

(Представлено академиком Н. М. Стреховым 6 III 1961)

Изучению глинистых минералов акчагыльских отложений Прибалханского района посвящены лишь немногие работы. Так, Д. Г. Лях<sup>(6)</sup> приводит результаты исследования с помощью органических красителей глинистых минералов в глинах.

Нами были изучены глинистые минералы из акчагыльских отложений Монжуклы. Проводилось определение показателей преломления в срезах с агрегатов ориентированных частиц, окрашивание метиленовым голубым (МГ) и МГ + KCl с применением спектрофотометрирования, термические и электронно-микроскопические исследования. Перед выделением тонких фракций для первых трех видов исследований породы обрабатывались 2% HCl с целью удаления карбонатов. Изучение проводилось в литологической лаборатории Комплексной нефте-газовой геологической экспедиции АН СССР под руководством И. Д. Зхуса, которому автор приносит глубокую благодарность.

Проведенные исследования позволили установить присутствие в акчагыльских отложениях гидрослюда, монтмориллонита, каолинита и магнезиального силиката или магнезиального алюмосиликата (из группы сепиолита — палыгорскита) причем подавляющая часть тонких фракций состоит их первых двух минералов, а остальные составляют столь незначительную примесь, что их присутствие устанавливается лишь с помощью электронного микроскопа.

По соотношению между гидрослюдой и монтмориллонитом в тонких фракциях выделяются четыре ассоциации глинистых минералов: 1) монтмориллонитовая со значительной примесью гидрослюда; 2) монтмориллонитово-гидрослюдистая с примерно равными количествами этих минералов; 3) гидрослюдистая со значительной примесью монтмориллонита; 4) гидрослюдистая с примесью монтмориллонита (табл. 1, рис. 1—3). Часто во всех ассоциациях в очень незначительных количествах присутствуют каолинит и магнезиальный силикат или магнезиальный алюмосиликат. В одном из образцов, содержащем первую ассоциацию, на электронномикроскопическом снимке видна частица, несколько напоминающая обломок трубочки (галлуазит?).

1-я ассоциация глинистых минералов встречается лишь в тонкослоистых тистоватых зеленовато-серых известковистых глинах и глинистых мергел-

Таблица 1

Показатели преломления в срезах с агрегатов ориентированных частиц глинистых минералов

№ ассоц	$N'_g$	$N'_p$	$N'_g - N'_p$
1	1,546—1,573	1,507—1,546	0,024—0,036
2	1,564—1,579	1,534—1,552	0,021—0,036
3	1,540—1,579	1,522—1,558	0,018—0,033
4	1,583—1,593	1,560—1,575	0,018—0,022



лях, содержащих морскую фауну пелеципод и залегающих в основании и кровле отложений акчагыльского яруса; 4-я ассоциация присутствует только в песчано-алевритовых разностях пород; 2-я и 3-я ассоциации приурочены преимущественно к бурым и серым глинистым породам.

Акчагыльские отложения Монжуклы состоят из пяти литологических пачек, три из которых (I, III и V) сложены преимущественно глинистыми

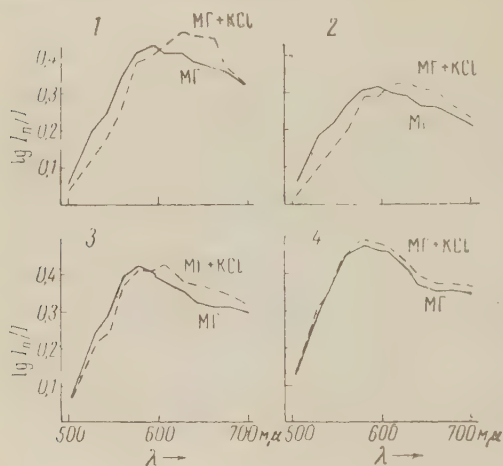


Рис. 1. Спектры абсорбции. 1—4 — соответствуют номерам ассоциаций. 1 — образец № 71, 2 — № 67, 3 — № 47, 4 — № 16

характеризуется повышением содержания монтмориллонита, хотя по-прежнему преобладает гидрослюда. В IV пачке, сложенной алевритами, как и в нижней части II пачки, вновь резко сокращается содержание монтмориллонита. Располагающаяся выше V глинистая пачка содержит гидрослюда и монтмориллонит примерно в одинаковых количествах, а самая верхняя ее часть (зеленовато-серые листоватые глинистые мергели) характеризуется наличием 1-й (монтмориллонитовой) ассоциации. В нижнеапшеронских отложениях, залегающих над V пачкой, в тонких фракциях глинистых пород преобладает гидрослюда при значительном содержании монтмориллонита, а в прослое алеврита преобладающие гидрослюды выражены еще сильнее.

Как показали исследования И. Д. Зхуса, А. Г. Коссовской, М. А. Ратеева<sup>(2, 4, 8)</sup>, интенсивность воздействия обстановки седиментации и диагенеза на глинистые минералы находится в обратной зависимости от скорости осадконакопления. При интенсивной седиментации в геосинклинальных областях глинистые минералы не претерпевают существенных изменений в эти стадии из-за их кратковременности. В подобных случаях состав глинистых минералов пород отражает скорее обстановку областей сноса и гидродинамику области седиментации, естественно при условии, что этот состав не был переработан в эпигенетическую стадию.

Отчетливая связь между гранулометрией осадка и составом глинистых

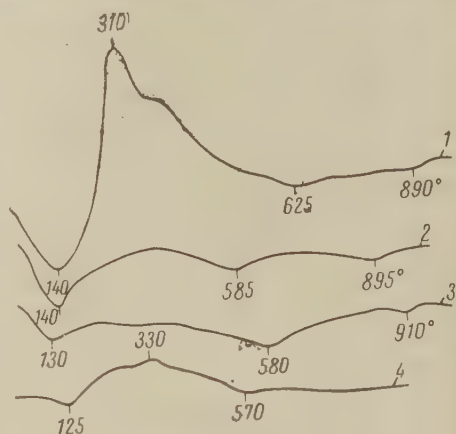


Рис. 2. Дифференциальные термограммы фракций < 0,001 мм. 1—4 — соответствуют номерам ассоциаций. 1 — образец № 71, 2 — № 31, 3 — № 43, 4 — № 58

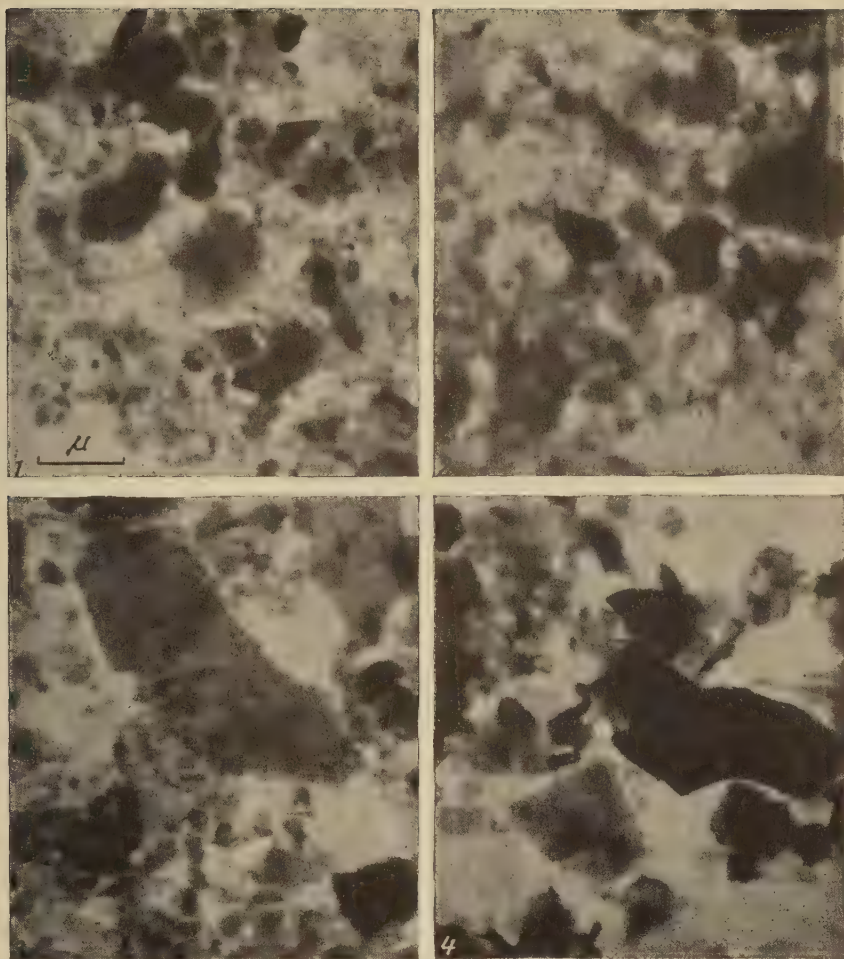


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки. 1—4 соответствует номерам ассоциаций. 1 — образец № 71, 2 — № 30, 3 — № 40, 4 — № 76а



минералов и тектоническое положение Прибалханского района позволяют считать, что в акчагыльских отложениях глинистые минералы не претерпели каких-либо значительных изменений в течение седиментогенеза и диагенеза. Отмеченное закономерное распределение ассоциаций глинистых минералов по гранулометрическим типам пород объясняется, скорее всего, терригенным происхождением этих минералов. При поступлении обломочного материала в акчагыльский бассейн более крупные частицы гидрослюдов осаждались ближе к берегу, тяготея к алевроитовым осадкам, а более дисперсные частицы монтмориллонита концентрировались в его халистатических зонах. Как указывает М. А. Ратеев <sup>(8)</sup>, подобное распределение глинистых минералов наблюдается в осадках современных морей и озер.

Однако полностью отрицать возможность аутигенного образования глинистых минералов в отложениях акчагыльского яруса нельзя. Как было показано ранее <sup>(3)</sup>, в прослоях вулканических пеплов в I глинистой пачке вулканическое стекло преобразовалось в монтмориллонит. Возможно, высокое содержание монтмориллонита в породах этой пачки обусловлено примесью эффузивного материала, на что указывает повышенное содержание вулканического стекла в легких фракциях этих пород. Наличие, правда небольших количеств, удлиненных пластинок гидрослюдов, наблюдающихся на электронномикроскопических снимках, также свидетельствует о возможном аутигенном образовании какой-то части гидрослюдов, поскольку удлиненные частицы последней трактуются как аутигенные <sup>(1, 7)</sup>. При этом не наблюдается указываемой некоторыми авторами <sup>(5)</sup> приуроченности удлиненных гидрослюдистых частиц только к песчано-алевритовым породам — они встречаются и в глинах. Часть гидрослюдов в песчано-алевритовых породах могла образоваться в результате гидратации слюды; гидратированные слюды наблюдались в шлифах этих пород. Аутигенным является, скорее всего, и глауконит, присутствующий в породах акчагыльского яруса в незначительных количествах. Происхождение магнезиального силиката или магнезиального алюмосиликата в породах акчагыльского яруса неясно. Как указывает М. А. Ратеев <sup>(8)</sup>, в условиях аридного климата эти минералы могут поступать в осадки морских водоемов терригенным путем. Однако не исключена возможность их образования уже после выведения акчагыль-

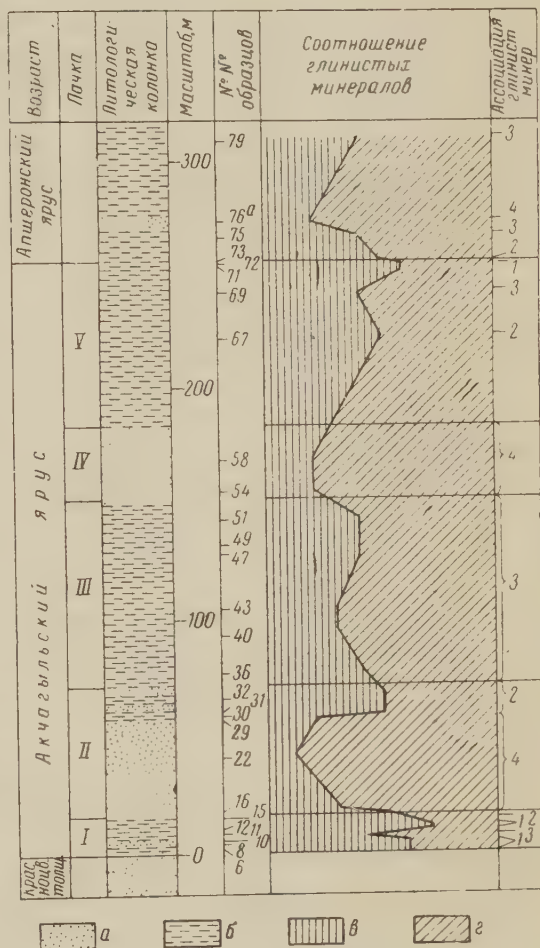


Рис. 4. Схема распределения глинистых минералов в разрезе акчагыльских отложений Монжуклы. а — песчано-алевритовые породы, б — глины, в — монтмориллонит, г — гидрослюда



ских пород на дневную поверхность в условиях жаркого сухого климата Туркмении.

Все перечисленные случаи аутигенного образования, тем не менее, не смогли изменить характера распределения основной массы глинистых минералов в породах акчагыльского яруса, обусловленного их терригенным происхождением.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Д. З х у с. Глинистые минералы нижнекаменноугольных отложений юго-западной части Подмосковского бассейна, Автореф. диссертации, 1955. <sup>2</sup> И. Д. З х у с, Г. П. Вагина, ДАН, **125**, № 4 (1959). <sup>3</sup> И. Д. З х у с, А. Л. Ю р е в и ч, ДАН, **135**, № 5 (1960). <sup>4</sup> А. Г. Коссовская, ДАН, **129**, № 6 (1959). <sup>5</sup> Д. Д. Котельников, Тр. Всесоюз. нефтегаз. научно-иссл. инст., в. 14 (1958). <sup>6</sup> Д. Г. Лях, Тр. Туркм. с.-х. инст., 9 (1957). <sup>7</sup> М. А. Ратеев, Сборн. Исследование и использование глин, Львов, 1958. <sup>8</sup> М. А. Ратеев, Сборн. Докл. к собранию Международн. комиссии по изучению глин, Изд. АН СССР, 1960. <sup>9</sup> А. Л. Ю р е в и ч, ДАН, **130**, № 4 (1960).

В. Г. КОСМАЧЕВ

**О ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ДИАГЕНЕЗЕ  
ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕЙ ЮРЫ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ  
ОКРАИНЫ ДОНБАССА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 III 1961)

В морских глинистых отложениях верхнебайосского и нижнебатского возраста в Изюмском районе Харьковской обл. выделены две группы конкреций: железисто-карбонатные (члены изоморфной системы  $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{CO}_3$  с 84,24—88,52%-м содержанием железистого компонента), встречающиеся в районе Красного Оскола и Подлужного; кальцитовые (с 10—17% примесью пистомезита) из района Сухой Каменки и Донецкого. Установлена диагенетическая природа конкреций: их генезис обусловлен перераспределением вещества в осадке при его диагенезе (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>, <sup>10</sup>).

Показателем этого процесса, по Н. М. Страхову, являются кларки относительной концентрации, которые определяются как отношения содержания элементов в конкрециях к содержанию тех же элементов во вмещающих породах. В связи с этим было предпринято сравнительное изучение состава конкреций и вмещающих пород, в результате чего химическим анализом установлены Fe, Mn, Mg, Ca, P, спектральным методом определены Sr, Ba, Co, Ni, V, Cr, Ti (табл. 1).

По геохимической подвижности элементы образуют три группы: I. Ti, Cr, V, Ni — кларки их относительной концентрации меньше единицы, т. е. содержание этих элементов во вмещающих породах больше, чем в конкрециях. Причина того, что Ti и Cr не перераспределялись при диагенезе, заключена в устойчивости их соединений (главным образом терригенных минералов, слагающих тяжелую фракцию описываемых пород). Приуроченность V и Ni к вмещающим породам можно объяснить установленной зависимостью в содержании этих элементов и количеством органического вещества (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>8</sup>, <sup>9</sup>), которое во вмещающих породах содержится в большей мере, чем в конкрециях.

II. Fe, Mn, P, Mg, Ca — кларки их относительной концентрации обычно выше единицы: Fe — от 0,96 до 50,18; Mn — от 2,48 до 39,33; P — от 2,00 до 4,17; Ca — от 4,53 до 27,14; Mg — от 0,17 до 6,22. Перераспределение этих элементов — обычное явление: диагенетические конкреции соответствующего состава широко известны (<sup>3-5</sup>, <sup>12</sup>) и др.).

III. Sr, Ba, Co — элементы, концентрирующиеся не повсеместно.

Итак, различные элементы в различной степени участвуют в образовании конкреций. При этом на их подвижность влияют факторы среды осадка. Поэтому состав конкреций отражает определенную геохимическую обстановку, в которой происходило диагенетическое перераспределение вещества.

В нашем случае выделяются две такие обстановки, которые привели к образованию резко отличных по составу групп конкреций. Для района развита железисто-карбонатных конкреций характерно следующее:

1. Высокая подвижность железа (кларки относительной концентрации 29,67—50,18) и марганца (37,42—39,33).

2. Слабая геохимическая подвижность кальция (кларки концентрации 4,53—6,70). Концентрация стронция в конкрециях этого типа не наблюдается.

Таблица I

Элемент	Номера образцов						
	КО-122	КО-131	КО-211	СК-111	СК-127	СК-315	Д-311
Ca	$\frac{3,07}{0,54}$ 5,50 $\frac{0,44}{0,22}$ 2,00	$\frac{3,62}{0,72}$ 5,03 $\frac{0,50}{0,28}$ 1,78	$\frac{3,62}{0,54}$ 6,70 $\frac{1,12}{0,18}$ 6,22	$\frac{4,89}{1,08}$ 4,53 $\frac{0,05}{0,28}$ 0,17	$\frac{20,36}{0,90}$ 22,62 $\frac{1,12}{0,44}$ 2,54	$\frac{21,45}{0,90}$ 23,83 $\frac{0,84}{0,22}$ 3,82	$\frac{24,43}{0,90}$ 27,14 $\frac{0,98}{0,22}$ 4,45
Mg	$\frac{36,50}{1,23}$ 29,67	$\frac{42,81}{0,98}$ 43,68	$\frac{43,16}{0,86}$ 50,18	$\frac{39,10}{0,86}$ 45,46	$\frac{3,33}{0,93}$ 3,58	$\frac{2,31}{1,23}$ 4,90	$\frac{1,54}{1,60}$ 0,96
Fe	—	$\frac{1,16}{0,031}$ 37,42	—	$\frac{1,18}{0,031}$ 39,33	$\frac{0,077}{0,031}$ 2,48	$\frac{0,124}{0,031}$ 4,00	—
Mn	—	$\frac{0,066}{0,022}$ 3,00	$\frac{0,026}{0,013}$ 2,00	—	$\frac{0,075}{0,018}$ 4,17	—	—
P	$\frac{сл.}{3}$	$\frac{1}{5}$ 0,20	—	$\frac{2}{2}$ 1,00	$\frac{2}{2}$ 1,00	$\frac{1}{3}$ 0,33	$\frac{5}{1}$ 5,00
Sr	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{1}{5}$ 0,20	—	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{2}{5}$ 0,40	$\frac{3}{2}$ 1,50
Ba	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{сл.}{5}$	—	$\frac{3}{5}$ 0,60	$\frac{3}{5}$ 0,60	$\frac{2}{5}$ 0,40	$\frac{2}{4}$ 0,50
Cr	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{2}{5}$ 0,40	—	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{1}{4}$ 0,25	$\frac{2}{3}$ 0,66
Ti	$\frac{сл.}{3}$	$\frac{сл.}{4}$	—	$\frac{1}{3}$ 0,33	$\frac{сл.}{4}$	$\frac{1}{3}$ 0,33	$\frac{сл.}{4}$
V	$\frac{1}{сл.}$	$\frac{2}{1}$ 2,00	—	$\frac{2}{1}$ 2,00	$\frac{1}{1}$ 1,00	$\frac{2}{2}$ 1,00	$\frac{сл.}{1}$
Co	$\frac{1}{4}$ 0,25	$\frac{1}{5}$ 0,20	—	$\frac{сл.}{3}$	$\frac{1}{5}$ 0,20	$\frac{3}{3}$ 1,00	$\frac{1}{5}$ 0,20
Ni	—	—	—	—	—	—	—

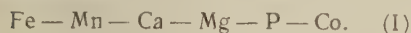
Примечание. Над чертой — содержание элементов в конкрециях, под чертой — то же во вмещающих породах; справа от них — кларки относительной концентрации. Содержание Ca, Mg, Fe, Mn, P дано в весовых процентах; Sr, Ba, Cr, Ti, V, Co, Ni — в условной пятибалльной шкале интенсивности линий спектрограмм ( $^{3,10,12,17}$ ).

3. Перераспределение и концентрация в конкрециях кобальта, что представляет собой определенный интерес, ибо в описанных к настоящему времени конкрециях, сходного с нашим состава, концентрация кобальта не устанавливалась (<sup>3, 5, 12</sup>). Наши данные свидетельствуют о том, что Со перераспределяется в осадке, концентрируясь именно в железисто-карбонатных конкрециях, т. е. в случаях высокой подвижности Fe, Mn. Это можно объяснить адсорбционной способностью гелей гидроокислов Mn по отношению к Со (<sup>6</sup>)\*.

Избирательная адсорбция глин к Ni (<sup>6</sup>) приводит при этом к разделению Со и Ni в процессе диагенетического перераспределения вещества в осадке.

4. Неподвижность бария в осадке во время образования конкреций (<sup>11, 4</sup>).

Таким образом, в конкрециях железисто-карбонатного состава концентрировались Fe, Mn, Ca, Mg, P, Со. По степени геохимической подвижности в осадке они образуют следующий ряд (по убыванию значений кларков относительной концентрации):



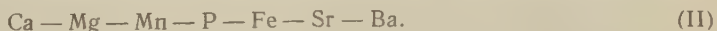
При образовании конкреций кальцитового состава наблюдалась иная картина:

1. Железо и марганец имели геохимическую подвижность менее высокую, чем в первом случае (кларки относительной концентрации: Fe 0,96—3,58; Mn 2,48—4,00). В связи с этим в кальцитовых конкрециях не наблюдается концентрации Со.

2. Кальций обладал максимальной миграционной способностью (22,62—27,14). Это обусловило концентрацию в некоторых образцах Sr. Совместная ремиграция этих элементов в осадке отмечалась и другими авторами (<sup>3</sup> и др.). В отличие от кальция стронций мигрирует менее интенсивно, поэтому ощутимые концентрации его в конкрециях наблюдаются в случае высокой подвижности Ca (образец № Д-311).

3. Некоторые образцы кальцитовых конкреций содержат большие количества бария, чем конкреции железистого состава, а образец № Д-311 свидетельствует о концентрации Ва в стяжении.

Таким образом, при образовании кальцитовых конкреций перераспределялись Fe, Mn, Ca, Mg, P, Sr, частично Ва. Ряд, построенный по убыванию геохимической подвижности элементов, выглядит следующим образом:



Сопоставление полученных результатов с данными других авторов (<sup>3, 5, 10</sup>) показывает, что ряд (II) является закономерным для нормально-морских отложений: Ca имеет максимальную подвижность, Fe — минимальную, в результате чего в некоторых случаях (№ Д-311) Fe вовсе не концентрируется в конкрециях.

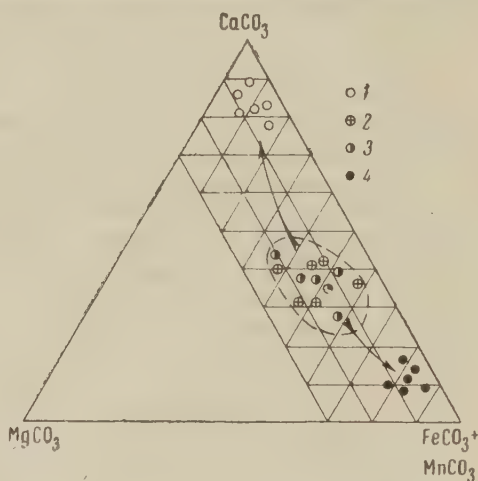


Рис. 1. Состав карбонатов в отложениях верхнего бейоса и нижнего бата северо-западной окраины Донецкого бассейна. 1 — кальцитовые конкреции; 2 — карбонаты, рассеянные в породах, вмещающих кальцитовые конкреции; 3 — карбонаты, рассеянные в породах, вмещающих железисто-карбонатные конкреции; 4 — железисто-карбонатные конкреции

\* Аналогичная закономерность установлена нами и для конкреций из флишевых отложений таврической серии Крыма (<sup>4</sup>).



Ряд (I) в отличие от (II) возглавляют Fe и Mn, остальная последовательность элементов сохраняется. Такое изменение объясняется тем, что, очевидно, область развития железистых конкреций в период седиментогенеза; а в дальнейшем и диагенеза представляла собой пониженную, депрессионную, часть бассейна, чем обусловлен более высокий восстановительный потенциал, а вместе с тем и большая подвижность Fe. Подтверждением этого является и почти полное отсутствие здесь донной фауны, в то время как в области развития кальцитовых конкреций мы встречаем обилие пелелипод и др.

Можно полагать, что среда, в которой образовались железисто-карбонатные конкреции, отличалась от обстановки осаждения кальцитовых стяжений и по величине pH. На общем фоне изменения pH (свидетельством чего является сам факт образования конкреций (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>)) область развития железистых конкреций характеризовалась меньшей щелочностью.

Таким образом, наличие двух различных геохимических обстановок предопределило различный характер перераспределения вещества: в одном случае произошло образование железисто-карбонатных конкреций, в другом — кальцитовых стяжений. Как видно из рис. 1, отражающего состав конкреций и карбонатов, рассеянных во вмещающих породах, анализы конкреций совершенно определенно приурочены либо к вершине  $\text{FeCO}_3$ , либо к полюсу  $\text{CaCO}_3$ , причем в поле рассеянных карбонатов ни один анализ конкреций не попадает. Иными словами, карбонатное вещество в описываемых отложениях в процессе диагенетического конкрецииобразования испытало резко выраженную дифференциацию.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
26 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Виноградов, А. Б. Ронов, В. М. Ратынский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1952). <sup>2</sup> Э. С. Залманзон, Е. С. Шишова, ДАН, 85, № 4 (1952). <sup>3</sup> П. В. Зарицкий, Конкреции угленосных отложений Донецкого бассейна, Харьков, 1959. <sup>4</sup> Н. В. Логвиненко, В. Г. Космачев, ДАН, 135, № 2 (1960). <sup>5</sup> Ю. А. Пряхина, ДАН, 128, № 6 (1959). <sup>6</sup> С. С. Смирнов, Зона окисления сульфидных месторождений, Изд. АН СССР, 1955. <sup>7</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). <sup>8</sup> Н. М. Страхов и др., Сборн. Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. <sup>9</sup> Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, М. А. Глаголева, Геохимия, № 6 (1956). <sup>10</sup> Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, М. А. Глаголева, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 23 (1959). <sup>11</sup> Ф. В. Чухров, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1937). <sup>12</sup> W. Narebski, Arch. mineral., 21, 1 (1957).

П. Л. БЕЗРУКОВ, Л. К. ЗАТОНСКИЙ и И. В. СЕРГЕЕВ

## ГОРА АФАНАСИЯ НИКИТИНА В ИНДИЙСКОМ ОКЕАНЕ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 30. III 1961)

Донный рельеф Индийского океана до настоящего времени изучен еще весьма слабо. Обширные пространства поверхности океанических котловин во многих местах охарактеризованы на картах лишь единичными отметками глубин. Поэтому каждая океанографическая экспедиция, проводящая в мало исследованных районах океана эхолотный промер, выявляет все новые черты рельефа его дна.

К числу таких «белых пятен» на картах Индийского океана относится расположенная к югу от Цейлона северо-западная часть глубокой Индийско-Австралийской котловины.

В 31-м рейсе экспедиционного судна «Витязь» в декабре 1959 г. в пределах этой котловины был пересечен на протяжении около 150 миль подводный хребет, который ранее на картах не указывался. Он представляет собой массивное поднятие среди обширной аккумулятивной равнины с преобладающими глубинами 4700—5000 м, которая распространяется из Бенгальского залива на юг до 7—8° ю. ш. Над хребтом возвышается крупная подводная гора с глубиной над вершиной 1738 м. В 33-м рейсе «Витязя», 9 I 1961 г., в районе подводной горы был проведен эхолотный промер, что позволило получить более отчетливое представление о характере ее рельефа и выявить на том же массивном поднятии еще несколько подводных гор. Близ вершины горы на океанологической станции № 4909 была взята дночерпателем проба донных осадков и получена с помощью подводной фотокамеры серия фотографий дна.

Решением Совета экспедиции было предложено присвоить горе имя первого русского путешественника, плававшего в Индийском океане, автора широко известной книги «Хождение за три моря», Афанасия Никитина.

В процессе эхометрической съемки район подводной горы был пересечен в разных направлениях промерными галсами (рис. 1), причем на двух из них были обнаружены новые минимальные глубины: 1668 и 1549 м. Последняя глубина соответствует высшей точке горы. При эхолотном промере место корабля определялось обычными навигационными методами: путем астрономических обсерваций и по счислению. Астрономическое определение было произведено на станции № 4909, в 3 милях к юго-западу от вершины горы. Это определение явилось конечным пунктом счисления после обсервации на предыдущей станции № 4908 и исходной точкой счисления на последующий маршрут до станции № 4910. Координация промера и прокладка маршрута съемки в масштабе 1:125000 были проведены Л. П. Насырь.

Эхолотный промер производился на глубоководном диапазоне эхолота типа MS-26H с частотой измерения глубин 10 имп/мин и с точностью отсчета  $\pm 10$  м. Промер не прерывался и во время дрейфа на станции № 4909. Нанесение глубин на карту производилось непосредственно с эхограмм. При этом было установлено, что в точках пересечения галсов несовпадения глубин не превышают 100—150 м. Это потребовало планового перемещения трех галсов в среднем лишь на 0,25 мили, что подтверждает хорошее ка-





них, с минимальной глубиной 2282 м, имеет также выровненную поверхность, с преобладающими углами наклона 2—3°. Ниже крутизна склонов возрастает до 15—20°, а затем на глубинах порядка 2800 м снова уменьшается

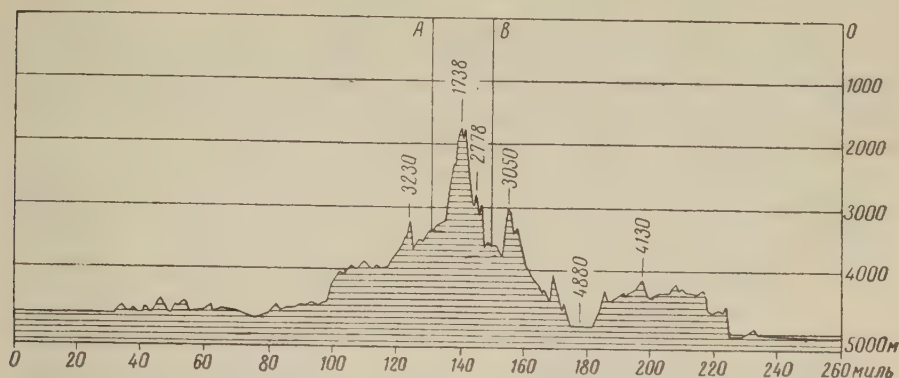


Рис. 2. Профиль дна по маршруту 31-го рейса. Соотношение масштабов 1 : 37

ся до 4—8°. К юго-западу от горы между боковыми вершинами с минимальными глубинами 2247 и 2617 м пересечена долина с почти плоским дном.

Как указывалось, подводная гора Афанасия Никитина расположена на массивном поднятии — подводном хребте. Из профиля видно, что ширина хребта с севера на юг на глубине 4500—4700 м составляет около 150 миль. Над ним помимо описанной горы возвышается ряд других подводных гор с минимальными глубинами 2500; 2892; 3050 и 3230 м, находящихся уже за пределами площади эхометрической съемки.

Интересной чертой рельефа данного района является наличие на южном склоне хребта глубокого желоба. Желоб имеет сравнительно пологие склоны (до 5°) и совершенно плоское дно шириной 7—8 миль, находящееся на глубине 4880 м. Он был пересечен как в 31-м рейсе, так и на галсе 33-го рейса, в 7 милях западнее. Южнее желоба располагается возвышенность с довольно расчлененным рельефом и средними глубинами около 4300 м.

По сравнению с небольшой площадью эхометрической съемки, размеры подводного хребта, на котором расположена гора Афанасия Никитина, весьма значительны. Два пересечения дали контуры его в направлении с севера на юг.

Что же касается протяженности хребта в широтном направлении, то этот вопрос остался неразрешенным. Из рассмотрения батиметрической карты, а также анализа распределения глубин за ее пределами, можно предположить, что хребет имеет общее простирание с запад-северо-запада на восток-юго-восток и протягивается не менее чем на 300 миль. Насколько справедливы эти предположения, покажут дальнейшие исследования.

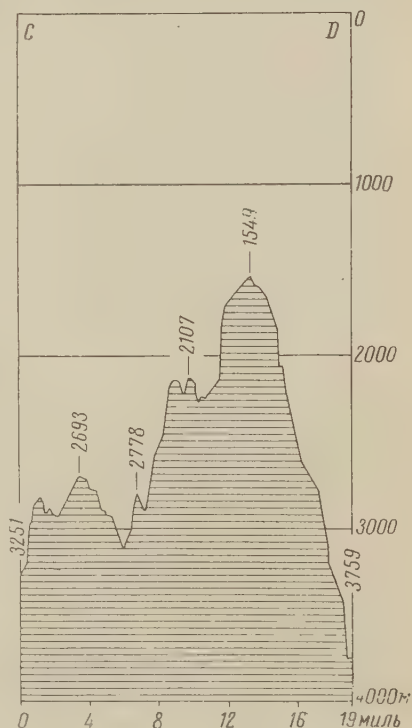


Рис. 3. Профиль дна по линии CD. Соотношение масштабов 1 : 18,5



Проба донных осадков, взятая на склоне горы Афанасия Никитина на глубине 2380 м, представлена мелкозернистыми глобигериновыми песками, широко распространенными на таких глубинах в тропической части океана. Ряд последовательных фотографий дна показал сложное чередование и пятнистое расположение песков и выходов твердых пород. На более крутых склонах горы участки обнаженного дна, по-видимому, развиты очень широко. Определить состав пород, слагающих гору, не представилось возможным. По аналогии с другими подводными вулканами центральной части океана можно предполагать, что это породы базальтового состава.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 III 1961

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Б. К. ЛИХАРЕВ

## О РОДЕ БРАХИПОД NEOGYPIDULA

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 III 1961)

В коллекции, собранной покойным Я. С. Эдельштейном в 1905 г. из сафетдоронского рифового известняка на Дарвазе (нижняя пермь), имелось 4 экземпляра одного вида брахиопод, определенных Ф. Н. Чернышевым как *Pentamerus? darvasicus* Tschernyschew, sp. n. Это название мы находим в списке фауны в работе Я. С. Эдельштейна <sup>(1)</sup> по верхнему палеозою Дарваза, но в изданной монографии Ф. Н. Чернышева <sup>(2)</sup>, посвященной этой фауне, описания данной формы мы не находим. Занимаясь в начале 30-х годов переизучением коллекции Я. С. Эдельштейна, я обнаружил указанные экземпляры и убедился, что они принадлежат к новому роду, имеющему действительно очень большое внешнее сходство с некоторыми пентамерами, и назвал его *Neogypidula*.

В небольшой заметке, напечатанной в 1934 г. <sup>(3)</sup>, я привел диагноз этого рода и название его типового вида — *Pentamerus? darvasicus* Tschernyschew, полагая опубликовать описание последнего в подготовленной мною в 1934 г. к печати монографии, посвященной пермским брахиоподам Дарваза. Таким образом, самое название *Neogypidula*, как рода, не имеющего описанного типового вида, осталось *nomen nudum*. Позже у меня возникли некоторые сомнения, не происходили ли экземпляры Я. С. Эдельштейна из каких-то более древних отложений и не были ли они ошибочно этикетированы; я воздержался поэтому от помещения описания этого рода и его типового вида в сборнике «Новые семейства и роды».

Недавно М. А. Калмыкова передала мне, однако, несколько экземпляров брахиопод, собранных ею на р. Сафет-Дарон в том же сафетдаронском рифовом известняке. В одном пункте совместно с *Productus* (*Echinoconchus*) *fasciatus* Kut. ею были найдены 4 экземпляра *Neogypidula darvasica*. Таким образом, всякие сомнения в пермском возрасте этого вида теперь у меня отпали.

Позволю себе повторить родовой диагноз этого рода, данный мною в 1934 г. (с небольшим исправлением), и привести описание его типового вида.

**Диагноз рода.** Двояковыпуклые раковины; брюшная створка сильно выпуклая с клювовидно загнутой макушкой без дельтирии или форамена. Спинная створка имеет меньшую выпуклость. Арея отсутствует в обеих створках. Имеется вентральный выступ и дорсальный синус. Поверхность радиальноребристая. Микроскульптура отсутствует. В брюшной створке тонкие разобщенные зубные пластины, возможно образующие сидячий спондилей. Внутреннее строение спинной створки не могло быть изучено (см. ниже). Вещество раковины сплошное, не пористое.

По внешнему виду *Neogypidula* очень сходна с *Gypidula* или *Siberella*, но створки ее лишены ареи. К сожалению, внутреннее ее строение не могло быть достаточно изучено, вероятно вследствие имевшей место перекристаллизации.

Из числа родов, встреченных в пермских отложениях, *Neogypidula* напоминает род *Samatophorina*, единственный известный вид которого (*S. antisella* (Broili)) имеет гладкую (или слабо складчатую) раковину. Согласно Бройли и Гамлет, у тиморского вида имеется спондилей, опирающийся на срединную септу, но внутреннее строение спинной створки осталось им неизвестным<sup>(4, 5)</sup>. В своем диагнозе 1934 г. я отметил наличие в спинной створке *Neogypidula* расходящихся крура, но я не уверен сейчас в правильности этого наблюдения, не получившего подтверждения при изучении нового материала.

Систематическое положение *Neogypidula* остается, таким образом, неясным. Я был бы склонен отнести этот род к *Samatophoridae*, но отсутствие у него каких-либо следов камарофория — образования довольно массивного, следы которого едва ли могли быть уничтожены при заполнении раковины осадком и при перекристаллизации, а также шва прикрепления срединной дорсальной септы делает это предположение мало вероятным.

### *Neogypidula darvasica* Tschernyschew et Licharew, sp. n.

Рис. 1

Небольшая, почти округлого очертания раковина с наибольшей шириной, расположенной на середине длины.

Брюшная створка довольно сильно выпукла, и ее загнутая макушка своим клювом соприкасается с макушкой спинной створки. По сторонам ее расположены вогнутые поверхности палинтропа. Смычная комиссура довольно длинная и прямая, незаметно переходящая в округленные боковые комиссуры. Последние острые и лежат в разделяющей плоскости. Передняя комиссура с широким, но слабым вентральным изгибом посередине. Срединный выступ плоский, широкий, но слабо выдающийся и заметный лишь со второй трети длины от макушки.

Спинная створка значительно менее выпуклая, чем брюшная. Небольшая макушка слегка заходит за смычную комиссуру. Вся средняя ее часть занята широким слабым синусом; поперечный его профиль представляет почти прямую линию.

Раковина покрыта угловатыми радиальными ребрышками, начинающимися немного отступая от клювов макушек. Число их на брюшной створке 10, на спинной 11. В синусе их помещается 3, а на выступе 4. Остальные расположены на боковых полях. На комиссурах ребрышки обеих створок чередуются друг с другом, благодаря чему комиссуры имеют зигзагообразный вид. Микроскульптура отсутствует.

Я пытался изучить внутреннее строение имеющихся экземпляров путем подшлифовок, но результаты были очень незначительны. Из числа 4 пришлифованных брюшных створок только в одной обнаружена прямая, очень тонкая зубная пластина, по-видимому Z-образно изогнутая у дна створки; возможно, что она представляла крыло сидячего спондилея. Пришлифовки дорсальной макушки не дали какой-либо отчетливой картины (перекристаллизация?). В одной пришлифовке было хорошо заметно, что ребристость раковины имеет отчетливое отражение и на внутренней поверхности створок, на которой ребрышкам отвечают остродонные понижения.

Размеры голотипа (первые данные) и одного маленького экземпляра таковы (в миллиметрах):

Длина раковины	12,2	8,2
Ширина	11,5(0,94)	8,2(1,00)
Толщина	9,4(0,77)	6,1(0,74)
Длина по кривизне брюшной створки	20,0	
Длина спинной створки	10,0(0,82)	7,5 (0,92)

К статье Б. К. Лихарева, стр. 203



Рис. 1. *Neogypidula darvasica* Tschern. et Lichar. Голотип № 67/4424. 1,5 ×. Дарвазский ярус нижней перми. Ущелье Танги-Гор. Я. С. Эдельштейн

К статье Я. Е. Хесина, стр. 208

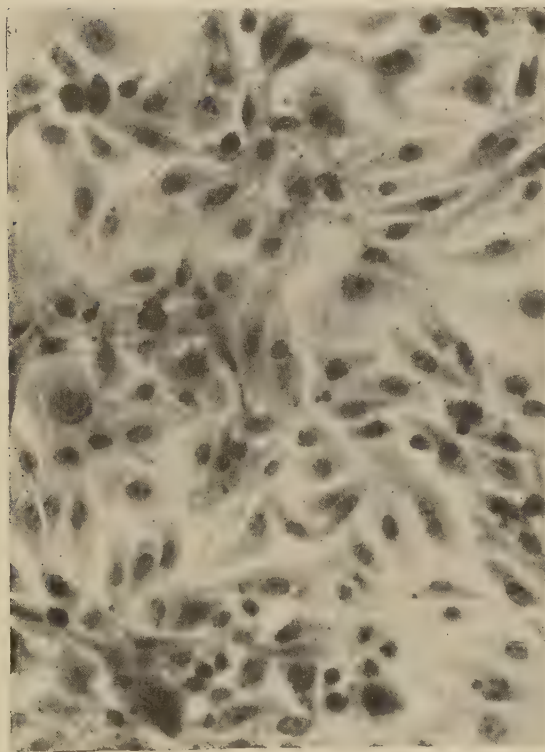


Рис. 1. Общий вид II генерации клеток однослойной культуры ткани почки обезьяны (*M. rhesus*). Четвертые сутки роста вне организма. Окраска гематоксилином и эозином. 220 ×





Все экземпляры, в числе 8, происходят из сафетдоронского известняка (дарвазский ярус нижней перми). Четыре из них, в том числе и голотип, найдены в ущелье Танги-Гор, остальные — в верховьях р. Сафет-Дарон.

Все экземпляры хранятся в Центральном геологическом музее, в Ленинграде.

Поступило  
1 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. С. Эдельштейн, Матер. для геологии России, 23, в. 2, 390 (1908).  
<sup>2</sup> Ф. Н. Чернышев, Тр. Геол. ком., нов. сер., в. 104 (1914). <sup>3</sup> Б. К. Лихарев, ДАН, № 4, 211 (1934). <sup>4</sup> Broili, Paläontologie von Timor, Lief. 7, Stuttgart, 1916, S. 58, T. 126, Fig. 1—3. <sup>5</sup> B. Hamlet, Jaarboek van het Mijnwezen in Ned. — Indie, Verh. II, 1927, S. 61.

Р. Б. САМОЙЛОВА

ПЕРВАЯ НАХОДКА ТРОХИЛИСКОВ ПОДРОДА KARPINSKYA  
CROFT В ДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 13 III 1961)

А. П. Карпинским, доказавшим принадлежность трохилисков к вымершей в палеозое ветви харофитов, было предложено разделение этой группы ископаемых на Sycididae и Trochiliscidae на основании прямой или спирально расположенных покровных клеток гирогонита (<sup>1</sup>). Это подразделение вошло в основном во все последующие работы по трохилискам.

Пэк выделил семейства Sycidiaceae Karpinsky и Trochiliscaceae Karpinsky (<sup>10</sup>). В той же монографии Пэка большой интерес представляет выявленная им в отложениях девона и низах карбона Северной Америки группа видов рода Trochiliscus, отличающаяся от остальных наличием обызвествленной коронулы. Коронулой называется венчик из ряда клеток, расположенных на вершине гирогонита. Впоследствии Крофт отнес виды рода Trochiliscus, имеющие гирогониты с обызвествленной коронулой, к подроду Karpinskya Croft, а остальные виды этого рода к подроду Eutrochiliscus Croft (<sup>7</sup>). Проводившееся в последние годы Геологическим управлением центральных районов детальное изучение северной части Воронежской антеклизы дало нам возможность сделать находки трохилисков в девонских отложениях этого региона. В отложениях эйфельского яруса (<sup>2</sup>) среднего девона нам удалось найти только редкие Sycidium sp., а в отложениях живетского яруса обнаружить представителей подрода трохилисков Karpinskya, которые мы отнесли к новому виду. Находки последних приурочены к осадкам бассейна с морской фауной. Наша коллекция трохилисков была пополнена сборами В. Н. Преображенской и Е. А. Делекторской, которым, а также В. П. Маслову за полученные от него ценные указания при составлении данного сообщения, автор приносит глубокую благодарность.

ТИП СНАРОПНУТА

Порядок TROCHILISCALES

Сем. TROCHILISCACEAE ПЕСК, 1934

Род Trochiliscus Karpinsky, 1906

Подрод Trochiliscus (Karpinskya) Croft, 1952

Trochiliscus (Karpinskya) oscolensis sp. n.

Рис. 1

Голотип № 1/60. Коллекция ГУЦР, Курская обл., Михайловский район, чернорязский горизонт живетского яруса.

Д и а г н о з. Гирогонит неправильно овальный, боченкообразный, усеченный у полюсов. Базальное отверстие маленькое. От него к вершине протягиваются девять спиральных выпуклых широких ребер, на которых заметны медианные желобки. Наклон ребер значительный, около 40 – 50°. Спирали вогнутые, широкие. На вершине гирогонита находится коро-



Рис. 1. *Trochiliscus* (Karpinskya) *oscolensis* sp. n. 45 ×. 1 — голотип №1/60; 2 — паратип № 2/60; 3 — паратип № 3, 60. Вид гиригонита: а — сверху, б — сбоку, в — снизу. Курская обл., Михайловский район, живецкий ярус D<sub>2</sub>





нула в виде девяти округлых ячеек, сохранившихся в виде внутренних ядер или отпечатков-ямок, соответствующих основаниям ячеек.

Размеры гиругонита голотипа: высота ( $h$ ) 0,79 мм; диаметр экватора ( $d$ ) 0,74 мм;  $h/d = 1,01$  мм; диаметр базального отверстия 0,04 мм.

С р а в н е н и е. Наши экземпляры по очертаниям гиругонита, числу ребер и ячеек коронулы, а также форме ребер близки к *Karpinskya laticostata*, описанной Пэком из низов миссисипских слоев штата Миссури (<sup>10</sup>), стр. 109, табл. 11, фиг. 1—23). Отличием нового вида является более высокий гиругонит (отношение высоты к диаметру больше 1 вместо 0,95 и менее у *K. laticostata*), больший наклон ребер (40—50° вместо 35—40° у миссурийских экземпляров) и меньшая величина базального отверстия.

М е с т о н а х о ж д е н и е. Курская и Белгородская обл., чернярский и старооскольский горизонты живетского яруса среднего девона. Встречается спорадически в известковистых глинах или в глинистых известняках в небольшом количестве или образуя скопления.

Геологическое управление  
центральных районов

Поступило  
25 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. П. Карпинский, Тр. Геол. ком., нов. сер., в. 26 (1906). <sup>2</sup> А. И. Лященко, Атлас брахиопод и стратиграфия девона Русской платформы, 1959. <sup>3</sup> В. П. Маслов, Ископаемые известковистые водоросли СССР, 1956. <sup>4</sup> В. П. Маслов, ДАН, 113, № 3 (1957). <sup>5</sup> Р. Б. Самойлова, ДАН, 103, № 5 (1955). <sup>6</sup> Р. Б. Самойлова, Тр. III сессии Всесоюзн. палеонтол. общ., 1959, стр. 136. <sup>7</sup> W. N. Croft, Brit. Mus. Nat. Hist. Bull. Geol., 1, № 7 (1952). <sup>8</sup> H. Horn af Rantzien, Micropaleontol., № 3 (1956). <sup>9</sup> K. Madler, Paleontol. Zs., 29, 1/2 (1955). <sup>10</sup> R. E. Peck, J. Paleontol., 8, № 2 (1934).

Я. Е. ХЕСИН

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ НА РАЗМЕРЫ ЯДЕР КЛЕТОК В ОДНОСЛОЙНЫХ ТКАНЕВЫХ КУЛЬТУРАХ

(Представлено академиком Н. Н. Анциковым 27 II 1961)

В течение последних лет в нашей лаборатории было обнаружено, что при заражении однослойных тканевых культур вирусами, способными к цитопатогенному действию, средний объем ядер клеток быстро возрастает и в дальнейшем не уменьшается до полной дегенерации клеток (<sup>1-6</sup>). В основе этого явления лежит, по-видимому, имеющее место при действии вирусов резкое усиление процессов клеточного синтеза (<sup>7-12</sup>). Поскольку увеличение ядер клеток при действии вирусов сопряжено с дезинтеграцией культуры и гибелью ее элементов, этот феномен был назван нами дезинтегративным набуханием ядер (<sup>3, 5, 6</sup>).

В какой мере дезинтегративное набухание ядер клеток связано с действием вирусов, не может ли это явление быть вызвано какими-либо иными факторами? Для проверки этого нами были проведены опыты с помещением тканевых культур в различные температурные условия, в условия с измененным рН среды, а также опыты с введением в питательную среду столбнячного токсина, культуры стрептококка и плесени.

Опыты были поставлены на II генерации клеток почки обезьяны. После трипсинизации клетки выращивали в течение 7 суток, затем снимали со стекла 0,02% раствором версена, центрифугировали 20 мин. при 1000 об/мин и осадок ресуспендировали в среде № 199 с добавлением 2% инактивированной коровьей сыворотки до концентрации 100 тыс. клеток в 1 мл. Суспензию разливали по 2 мл в пробирки, в которые помещали пластинки из покровного стекла размером 1 × 2 см. На 3 сутки роста, когда клетки покрывали стекла сплошным слоем, пробирки помещали в различные условия, подбирая последние таким образом, чтобы в культурах сохранилось достаточное количество жизнеспособных клеток, не имеющих грубых структурных изменений и, следовательно, пригодных для кариометрического изучения.

Часть пробирок (1-я группа) помещали в термостаты с различной температурой — от 26 до 40°. Во 2-й группе пробирок путем добавления растворов бикарбоната натрия или уксусной кислоты изменяли рН в пределах от 6,8 до 7,9; рН юстировали по цветной шкале с феноловым красным. В 3-ю группу пробирок вводили по 50 млн. тел *Streptococcus scarlat*. Dick I; в 4-ю группу — столбнячный токсин до конечного разведения 10<sup>-2</sup> — 10<sup>-4</sup>; 5-ю группу пробирок заражали плесенью. Для сравнения 6-ю группу пробирок заражали 100 ТЦПД<sub>50</sub> обезьяньего вируса СМ-1016, выделенного в нашем институте из спинного мозга обезьяны (<sup>13</sup>). Контрольную группу пробирок сохраняли в стандартных условиях, т. е. при температуре 36° и рН 7,2. В каждую пробирку на жидкость наслаивали по 0,8 мл стерильного вазелинового масла для максимального сохранения созданных условий.

Через 24 часа среду сливали, покровные стекла одновременно извлекали, клетки фиксировали по способу А. Л. Шабадаша (<sup>14</sup>), окрашивали гематоксилином и эозином и производили измерение площади ядер по методике, описанной нами ранее (<sup>5</sup>). В каждом препарате измеряли не менее 200 ядер.

Этим способом были поставлены четыре серии опытов, давших одинаковые результаты (табл. 1).

Полученные результаты, за исключением опытов с заражением клеток вирусом СМ-1016, полностью соответствуют представлениям Беннингхоффа <sup>(15)</sup> о функциональном набухании или сморщивании ядер клеток при усилении или ослаблении деятельности последних. По-видимому, эмпирически

Таблица 1

Условия	$M \pm m$ в $\lg \mu^2$	$M$ в $\mu^2$	$t$	$P$
pH 7,2; 36° (контроль)	$2,0150 \pm 0,01131$	103,5	—	—
pH 7,2; 26°	$1,9475 \pm 0,00671$	88,6	5,1	$< 0,0001$
pH 7,2; 40°	$1,9797 \pm 0,00689$	94,5	2,5	$< 0,01$
pH 6,8; 36°	$1,9507 \pm 0,00683$	89,3	4,2	$< 0,0001$
pH 7,9; 36°	$1,9885 \pm 0,00682$	97,4	1,9	$> 0,05$
Стрептококк	$1,9665 \pm 0,00649$	92,4	3,7	$< 0,001$
Столбнячный токсин, $10^{-4}$	$1,9572 \pm 0,00767$	90,6	4,2	$< 0,0001$
Плесень	$1,9860 \pm 0,00766$	96,8	2,1	$> 0,01$
Вирус СМ-1016	$2,2065 \pm 0,00766$	160,9	12,9	$< 0,0001$

подобранные условия культивирования клеток методом однослойных культур являются для объекта данного исследования оптимальными; отклонение от этих условий ухудшает рост и размножение элементов культуры, и ядра клеток несколько уменьшаются в объеме. Аналогичные данные получил Бухер <sup>(16)</sup>, воздействуя на культивируемые по методу Карреля элементы соединительной ткани куриного эмбриона рядом химических и физических агентов.

Повышение температуры до 40°, подщелачивание среды до pH 7,9, заражение питательной среды плесенью в начале ее развития, пока мицеллы грибка еще не осели на клетках и не вызвали резких изменений в составе среды, оказывают на размножение клеток сравнительно небольшое влияние. Клетки морфологически и гистохимически не отличаются от клеток контрольных культур (рис. 1, см. вклейку к стр. 203), хотя митотический индекс их несколько меньше, чем в контроле. Понижение температуры до 26°, сдвиг pH в кислую сторону до 6,8, введение в среду столбнячного токсина или культуры стрептококка вызывают более выраженную альтерацию клеток: рост и размножение клеточных элементов почти прекращается, фигуры митотического деления становятся крайне немногочисленными (1—2 на весь препарат, т. е. на 40—50 тыс. клеток); во многих клетках появляются признаки мутного набухания и других морфологических изменений. Хотя число клеток без грубых нарушений структуры оказывается достаточным для кариометрического исследования, уменьшение размера ядер в этих случаях выражено более отчетливо ( $P < 0,001$ ).

При заражении клеток вирусом СМ-1016 в клетках развивались характерные изменения <sup>(13)</sup>, приводившие культуры к гибели через 48 час. На сроке 24 часа, как видно из табл. 1, в сохранившихся клетках отмечалось отчетливое дезинтегративное набухание ядер; среднее геометрическое их площади увеличилось на 55,7%. Следовательно, увеличение ядер сверх их размеров в оптимальных условиях культивирования является в известной мере специфическим для цитопатогенного действия вирусов. Пока что нет оснований утверждать, что кроме вирусов нет никаких иных факторов, способных вызвать дезинтегративное набухание ядер клеток, но приведенные данные свидетельствуют о том, что количество подобных факторов во всяком случае ограничено.

Кроме того, из приведенных данных следует, что элементам однослойных тканевых культур в такой же мере свойственны явления функционального набухания и сморщивания ядер, как и другим изученным объектам, в частности клеткам, культивируемым на плазме <sup>(16)</sup>. Это также представляет



определенный интерес, так как в однослойных культурах, получаемых с помощью трипсинизации органов, тканевые корреляции оказываются снятыми настолько, что процессы синтеза белков и размножения<sup>1</sup> удается наблюдать в отдельных изолированных клетках.

Московский научно-исследовательский институт  
вирусных препаратов

Поступило  
21 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Е. Хесин, О. Ф. Сарычева, Ю. Н. Мастюкова, ДАН, **126**, 175 (1959).  
<sup>2</sup> Они же, в кн. Научные основы производства полиомиелитной вакцины, Тр. Инст. препаратов против полиомиелита, **1**, 369 (1959). <sup>3</sup> Я. Е. Хесин, К. С. Блинные, ДАН, **132**, 238 (1960). <sup>4</sup> S. Zalkind, Y. Khessine, X Congres international de biologie cellulaire, Paris, 1960, p. 207. <sup>5</sup> I. E. Khesin, N. E. Gulevich, Acta virologica, **4**, 311 (1960). <sup>6</sup> Я. Е. Хесин, Вторая отчетная научная конфер. Московск. научно-иссл. инст. вирусных препаратов, М., 1960, стр. 108. <sup>7</sup> G. S. Boyer, C. Leuchtenberger, H. S. Ginsberg, J. Exp. Med., **105**, 195 (1957). <sup>8</sup> A. Newton, M. G. Stoker, Virology, **5**, 549 (1958). <sup>9</sup> A. S. Kaplan, T. Ben-Porat, Virology, **8**, 352 (1959). <sup>10</sup> H. S. Ginsberg, M. K. Dixon, J. Exp. Med., **109**, 407 (1959). <sup>11</sup> P. C. Loh, F. E. Payne, M. Nakamura, Federat. Proc., **18**, 581 (1959). <sup>12</sup> W. W. Askermann, P. E. Loh, F. E. Payne, Virology, **7**, 170 (1959). <sup>13</sup> Ф. В. Воронина, Э. Р. Пилле, Я. Е. Хесин, Вopr. вирусологии, № 3 (1961). <sup>14</sup> А. Л. Шабаш, Проблемы гистохимического исследования гликогена нормальной нервной системы, М., 1949. <sup>15</sup> A. Benninghoff, Anat. Nachr., **1**, 50 (1950). <sup>16</sup> O. Bucher, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., **62**, 91 (1956).

К. К. ВОТИНЦЕВ

# О РОЛИ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ АЭРАЦИИ В КРУГОВОРОТЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 27 II 1961)

Роль фотосинтетической аэрации в процессе самоочищения загрязненных вод общеизвестна, и ее вряд ли можно переоценить. Достаточно напомнить все более и более широкое применение окислительных прудов в практике строительства очистных сооружений для очистки бытовых и некоторых промышленных сточных вод (см., напр., (1, 2)). Естественно, что изучению этого вопроса в последнее время уделяется большое внимание, что находит свое отражение в литературе.

Совершенно иначе обстоит дело с изучением влияния фотосинтетической деятельности водных растений на процессы круговорота органического вещества в естественных, не загрязненных сточными водами водоемах.

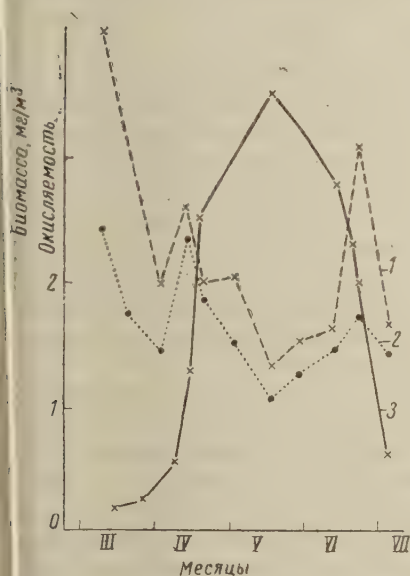


Рис. 1. Сезонные изменения величин биомассы милозиры (3) и перманганатной окисляемости воды Байкала на поверхности (1) и на глубине 25 м (2) в районе пос. Большие Коты в 1950 г.

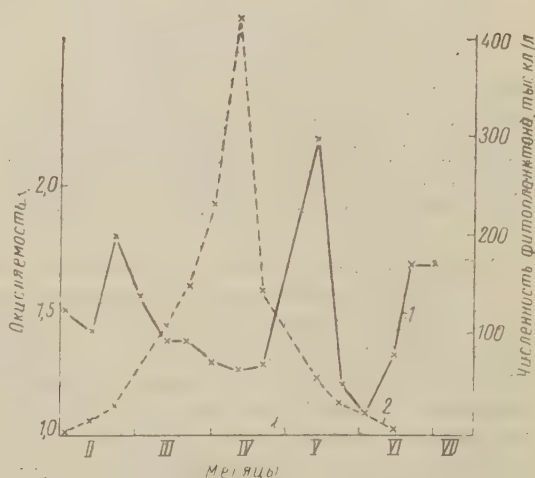


Рис. 2. Сезонные изменения численности фитопланктона (2) и величин окисляемости поверхностной воды Байкала (1) в районе пос. Листвничного в 1957 г.

Здесь все внимание исследователей привлечено в настоящее время к проблеме первичного продуцирования органического вещества. Вопросам же роли фотосинтеза водных растений, и из них в первую очередь фитопланктона, в процессе самоочищения водоемов, т. е. изучению непосредственного влияния фотосинтетической аэрации на содержание «мертвого» (растворенного и взвешенного в толще вод) органического вещества, внимания не уда-

ляется. По крайней мере в доступной отечественной и зарубежной литературе мы таких работ не встречали.

Между тем, выяснение роли фотосинтетической азотации в круговороте органического вещества в естественных, не загрязненных, водоемах (прежде всего, водоемах замедленного стока — озерах и водохранилищах) весьма важно.

Изучая в течение ряда лет гидрохимический режим оз. Байкал и круговорот веществ в нем, мы столкнулись с вопросами взаимосвязи фитопланктона с абиотическими факторами.

Еще весной 1950 г. при изучении влияния массового развития диатомей мелозиры (*Melosira baicalensis*) на динамику соединений биогенных эле-

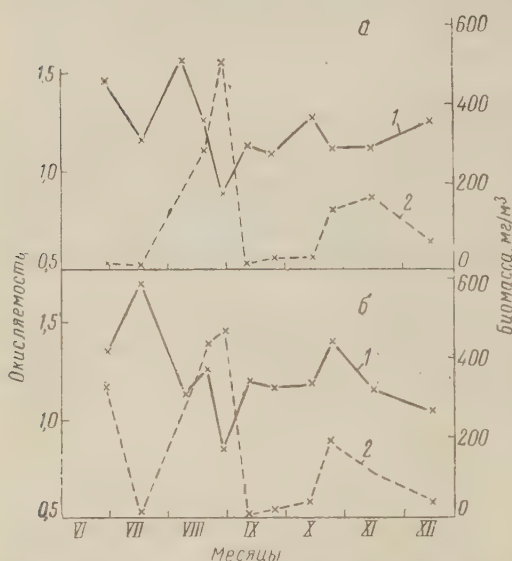


Рис. 3. Сезонные изменения биомассы фитопланктона (2) и величин перманганатной окисляемости воды (1) оз. Байкал в районе Селенгинского мелководья на разрезе протока Харауз — мыс Красный Яр в 1958 г. а — в 8 км от восточного берега; б — в 18 км от восточного берега

ментов в водах Байкала в районе пос. Большие Коты мы обратили внимание на определенную связь между биомассой водорослей и содержанием органического вещества, выраженного величинами перманганатной окисляемости воды. Было установлено, что окисляемость нефiltroванной воды верхнего 25-метрового слоя озера закономерно понижается по мере роста величин биомассы водорослей в том же слое воды. Максимум биомассы мелозиры совпал по времени с минимумом величин окисляемости воды, после чего процесс продолжался в обратном направлении: величины окисляемости воды начали возрастать при параллельном снижении биомассы фитопланктона (рис. 1). Вскоре после отмирания водорослей окисляемость воды вновь упала.

Весной 1957 г., характеризующейся в Байкале также массовым развитием мелозиры, мы вновь

оказались свидетелями описанного явления (рис. 2)\*.

В период проведения комплексных исследований Селенгинского района оз. Байкал в августе 1958 г., а также в июле — начале августа 1959 г. в открытых районах озера в момент массового развития синезеленых, преимущественно *Anabaena lemmermannii* (Вотинцев и Поповская, не опубликованные данные), мы вновь констатировали аналогичные описанным выше изменения окисляемости воды и биомассы фитопланктона в поверхностном слое воды озера. На мелководье у восточного берега Байкала картина была сильно осложнена поступающими сюда водами р. Селенги (рис. 3 и 4).

Сказанное выше позволяет сделать следующие заключения.

В периоды массового развития фитопланктона в Байкале весной и летом под воздействием выделяющегося в процессе фотосинтеза кислорода происходит интенсивная деструкция органического вещества, находящегося в толще вод трофогенного слоя озера. При этом общее содержание органического вещества (растворенного и взвешенного) в байкальских водах уменьшается, несмотря на постоянный синтез его фитопланктоном. Нам кажется, что наблюдаемая деструкция органического вещества обусловлена в основном

\* Изучение фитопланктона в 1957 г. велось О. М. Кожовой, которую мы и благодарим за предоставление полученных ею данных.

непосредственным окислительным воздействием кислорода, выделяющегося в воду в процессе фотосинтеза фитопланктона. Воздействие бактериальной флоры носит подчиненный характер.

В зависимости от количественного развития фитопланктона снижение содержания органического вещества может быть различным. Так, весной 1950 г. общее содержание его в поверхностном слое воды Байкала в районе пос. Б. Коты снизилось с 3,1 мг С на 1 л в конце апреля до 1,3 мг/л в половине мая, т. е. на 1,8 мг/л (на 60%), принимая, что 1 мг О перманганатной окисляемости эквивалентен 1 мг С органического вещества (3). Весной 1957 г. это снижение в районе пос. Лиственичного было меньшим: 0,54 мг С на 1 л (около 30%). В августе 1958 г. в районе Селенгинского мелководья Байкала деструкция составляла в разных точках открытых районов озера 0,68—0,85 мг С на 1 л (50—60%), а в июле — начале августа 1959 г. значительно больше — свыше 3,0 мг/л (5%).

Таким образом, фотосинтетическая аэрация является одним из существенных факторов в круговороте органического вещества в оз. Байкал. Несомненно, ее роль не ограничивается лишь периодами массовой вегетации фитопланктона, а проявляется почти непрерывно на протяжении всего года, но в меньших масштабах, соответственно количественному развитию фитопланктона.

Важным моментом в круговороте органического вещества в оз. Байкал является то, что фотосинтетическая аэрация не прекращается и в зимний подледный период. Напротив, во вторую половину зимы, особенно в годы с массовым развитием весенних диатомей, интенсивность фотосинтетической аэрации бывает весьма значительной. Это ускоряет минерализацию органического вещества, препятствуя его накоплению в толще вод Байкала. Кроме того, фотосинтетическая аэрация обеспечивает высокое содержание кислорода в верхних слоях воды озера в зимне-весенний подледный период. Так, по нашим исследованиям, в годы массового развития мелизирь весной перед вскрытием озера ото льда содержание кислорода в поверхностной воде Байкала достигало в 1950 г. 13,9 мг/л (район пос. Б. Коты), а в 1957 г. 13,8 мг/л (район пос. Лиственичного). В годы депрессии в развитии диатомей весной содержание кислорода перед вскрытием Байкала ото льда в тех же районах озера несколько ниже, но все же достаточно высоко (10,7—12,6 мг/л).

Укажем попутно, что летом 1958—1959 гг. в периоды максимума численности синезеленых в Селенгинском районе Байкала содержание кислорода в поверхностных слоях воды озера было большей частью лишь немного выше нормального насыщения (не свыше 114% насыщения), что мы объясняем интенсивным газообменом водоема с атмосферой.

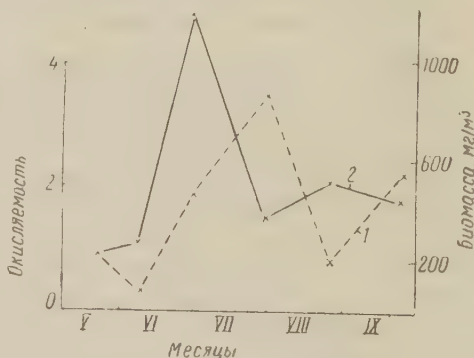


Рис. 4. Сезонные изменения биомассы фитопланктона (1) и величин окисляемости воды (2) оз. Байкал на траверсе протока Харауз—мыс Красный Яр в 18 км от восточного берега озера в 1959 г.

Байкальская лимнологическая станция  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Г. Винберг, Т. Н. Сивко, Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 7 (1956).  
<sup>2</sup> Г. Г. Винберг, Первичная продуктивность водоемов, 1960. <sup>3</sup> Б. А. Скопинцев, Тр. Гос. океаногр. инст., в. 17 (29) (1950).



В. К. ПЛАКУНОВ

О СВЯЗИ АНТИБИОТИКОВ ТЕТРАЦИКЛИНОВОГО РЯДА  
С АНТАГОНИСТАМИ ВИТАМИНА К

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 8 II 1961)

Антибиотики-тетрациклины, обладающие широким спектром антибактериального действия, заслуженно привлекают внимание многих исследователей. К сожалению, вопрос о механизме их действия на микроорганизмы не решен даже в самых общих чертах.

Имеется ряд работ, посвященных угнетению тетрациклинами ферментных систем: уреазы и пептидаз<sup>(1)</sup>, сукциндегидразы<sup>(2)</sup>, нитроредуктазы<sup>(3)</sup>, системы, катализирующей окисление глютаминовой кислоты<sup>(4)</sup>, и т. д. Однако в большинстве этих работ применялись концентрации антибиотиков, значительно превышающие бактериостатические, а некоторые из изучавшихся ферментов подавлялись также биологически неактивными продуктами распада тетрациклинов. Наконец, работы, проводившиеся исключительно на изолированных ферментных системах и не подтвержденные на живых объектах, не могут быть достаточно убедительными. Еще в 1929 г. Шапошников<sup>(5)</sup> показал необоснованность перенесения результатов, полученных с ферментными системами, на живые клетки.

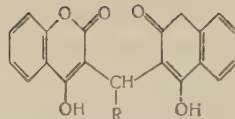
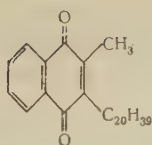
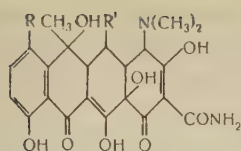
Большого внимания заслуживают работы, проведенные с неповрежденными бактериями, в которых показано, что окситетрациклин и хлортетрациклин тормозят процессы фосфорилирования у золотистого стафилококка<sup>(6, 7)</sup>, а также подавляют окисление ряда органических субстратов: глюкозы, пирувата и др.<sup>(8)</sup>. При сравнительном изучении штаммов микроорганизмов, чувствительных и устойчивых к тетрациклинам, показано<sup>(9)</sup>, что стафилококки, приобретшие устойчивость к хлортетрациклину, становятся более аэробными, а выращивание их в анаэробных условиях возвращает им чувствительность. Известно также<sup>(10)</sup>, что штамм *Streptococcus lactis*, устойчивый к окситетрациклину, обладает пониженной скоростью синтеза фосфорных эфиров сахаров.

Все эти данные наводят на мысль, что первично поражаемым тетрациклинами звеном в обмене бактериальной клетки являются процессы аккумуляции энергии, процессы так называемого «окислительного фосфорилирования». Таким образом, можно было бы объяснить полученные рядом авторов данные о подавлении тетрациклинами биосинтеза белка у микроорганизмов, так как многоступенчатый процесс построения белковых молекул может протекать, естественно, лишь при наличии известного запаса легко мобилизуемой энергии.

Работами последних лет установлена важная роль витамина К<sub>1</sub> в процессах накопления энергии. Показано, что витамин К<sub>1</sub> необходим для окислительного фосфорилирования как в животных клетках<sup>(11)</sup>, так и в бактериальных<sup>(12)</sup>.

Антибиотики-тетрациклины обладают известным, легко заметным при сопоставлении структурных формул сходством с витамином К<sub>1</sub>, с одной стороны, и его антагонистами\*, с другой.

\* Антагонисты витамина К<sub>1</sub> называются также антикоагулянтами, так как они препятствуют свертыванию крови у животных.



Антибиотики-тетрациклины  
 $R = Cl$ ;  $R' = H$  — хлортетрациклин  
 $R = H$ ;  $R' = OH$  — окситетрациклин  
 $R = R' = H$  — тетрациклин

Витамин  $K_1$

Антагонисты витамина  $K_1$

$R = H$  — дикумарин

$R = COOC_2H_5$  — тромексан

Это навело нас на мысль, что в основе механизма действия антибиотиков тетрациклинов может лежать их антагонизм к витамину  $K_1$ .

Проверке возможной связи антибиотиков тетрациклинового ряда с антагонистами витамина  $K_1$  и посвящена настоящая работа. В основе ее лежит сравнение отношения к антагонистам витамина  $K_1$  двух штаммов *Staphylococcus aureus* 209 P, чувствительного и устойчивого к тетрациклинам. Биологические особенности этих штаммов и чувствительность их к различным антибиотикам охарактеризованы в работах (<sup>13, 14</sup>). Минимальная подавляющая доза хлортетрациклина для чувствительного штамма равнялась 0,1 мкг/мл, тогда как для устойчивого она была приблизительно в 800 раз выше и составляла 80 мкг/мл.

Если тетрациклины действительно поражают систему, включающую витамин  $K_1$ , то у резистентного штамма следует предположить изменения именно в этой системе. Эти изменения, как легко представить, могли бы быть обусловлены повышенным биосинтезом специфического производного витамина  $K_1$ , исключением системы с витамином из обмена веществ, затруднением доступа антибиотика к такой системе и т. д. Во всех случаях должно было бы наблюдаться увеличение устойчивости не только к тетрациклинам, но и к некоторым другим антагонистам витамина  $K_1$ .

Нами были синтезированы для испытаний дикумарин — 3,3'-(метилена)-бис-(4-оксикумарин), антагонистичность которого по отношению к витамину  $K_1$  доказана не только для животных, но и для микроорганизмов (<sup>12</sup>), а также тромексан — этиловый эфир 3,3'-(карбоксиметилена)-бис-(4-оксикумарина) и, наконец, 3-( $\alpha$ -фенил- $\beta$ -ацетилэтил)-4-оксикумарин, активность которых для животных значительно ниже активности дикумарина.

Испытания этих соединений на обоих штаммах *Staphylococcus aureus* 209 P проводились методом разведения в мясо-пептонном агаре и турбидиметрическим методом на среде с гидролизатом казеина. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрации антагонистов витамина  $K_1$ , вызывающие подавление роста чувствительного и устойчивого к тетрациклинам штаммов *St. aureus* 209 P (в мкг/мл)

Штамм	Дикумарин		Тромексан		Фенилацетилэтил-оксикумарин	
	на 50%	полное	на 50%	полное	на 50%	полное
Чувствительный	1	25	90	не подавл. <sup>1</sup>	60	200
Устойчивый	80	не подавл. <sup>4</sup>	не подавл. <sup>2</sup>	не подавл.	не подавл. <sup>3</sup>	

<sup>1</sup> Концентрация 200 мкг/мл подавляет рост на 90%. <sup>2</sup> Концентрация 200 мкг/мл подавляет рост на 35%. <sup>3</sup> Концентрация 200 мкг/мл подавляет рост на 35%. <sup>4</sup> Растет в присутствии твердого дикумарина, т. е. в его насыщенном растворе.

Из данных табл. 1 видно, что штамм *Staphylococcus aureus* 209 P, устойчивый к тетрациклинам, обладает определенной устойчивостью и к умариновым антагонистам витамина  $K_1$ . Интересно, что тромексан, а также 3-( $\alpha$ -фенил- $\beta$ -ацетилэтил)-4-оксикумарин, проявляющий меньшую ак-

тивность на животных, оказались менее активными и в данном случае. Ограниченная растворимость испытывавшихся веществ не позволила определить их концентрации, заметно подавляющие рост устойчивого к тетрациклинам штамма.

При оценке данных табл. 1 следует учесть, что штамм *Staphylococcus aureus* 209 P, устойчивый к тетрациклинам, не обладает повышенной устойчивостью ни к другим антибиотикам (<sup>13</sup>), ни к такому «дыхательному» яду, как KCN (наши данные). Таким образом, повышение его устойчивости к антагонистам витамина K<sub>1</sub> может быть связано не с изменением проницаемости, а скорее с тем, что как антикоагулянты, так и тетрациклины поражают одну и ту же систему, зависящую от витамина K<sub>1</sub>.

В качестве другого косвенного довода в пользу нашего предположения о сходстве механизмов действия на микроорганизмы антагонистов витамина K<sub>1</sub> и антибиотиков-тетрациклинов можно привести тот факт, что спектр антибактериального действия тетрациклинов довольно хорошо совпадает со спектром антибактериального действия дикумарина (<sup>15</sup>).

В заключение автор приносит глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову за руководство работой.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Jacobson, D. Azevedo, C. R. Soc. biol., **148**, 199 (1954). <sup>2</sup> Y. Miura, T. Iwamoto, Kogaku Science, **26**, 362 (1956). <sup>3</sup> A. K. Saz, L. M. Martinez, J. Biol. chem., **233**, 1020 (1958). <sup>4</sup> C. Wissemann, Jackson, J. Immunol., **67**, 123 (1951). <sup>5</sup> W. N. Schaposchnikow, J. P. Sacharow, Biochem. Zs., **216**, H. 4—6 (1929). <sup>6</sup> Y. Miura, K. Nakamura, Y. Furusawa, Kogaku Science, **22**, 312 (1952). <sup>7</sup> D. T. O. Wong, S. Barbau, S. Ajl, Antibiot. and Chemotherapy, **3**, 607 (1953). <sup>8</sup> M. Izumihara, Okayama igakki zasshi, **71**, 795 (1959). <sup>9</sup> M. H. Fusillo, D. L. Weiss, Antibiot. and Chemotherapy, **8**, 21 (1958). <sup>10</sup> K. M. Shahani, W. J. Harper, Appl. microbiol., **6**, 9 (1958). <sup>11</sup> C. Martins, D. Nitz-Litzow, Biochem. Zs., **327**, 1 (1955). <sup>12</sup> A. F. Brodie, H. M. Weber, C. T. Gray, Biochim. et Biophys. Acta, **25**, 448 (1957). <sup>13</sup> И. С. Буяновская, А. Н. Шнеерсон, Н. А. Андреева, Антибиотики, **3**, 8 (1958). <sup>14</sup> И. С. Буяновская, А. Н. Шнеерсон, Н. А. Андреева, Антибиотики, **4**, 99 (1959). <sup>15</sup> A. Goth, Science, **101**, 383 (1945).



В. Г. ПЛАКУНОВА

О НОВОМ ПРОДУКТЕ МЕТАБОЛИЗМА  
*ACTINOMYCES AUREOFACIENS* ЛС — Б-16

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 8 II 1961)

При изучении физиологии и биохимии продуцента хлортетрациклина *Actinomyces aureofaciens* ЛС—Б-16 ряд авторов отмечал, что обмен веществ у этого организма чрезвычайно лабилен и зависит от посевного материала (<sup>1,2</sup>), источника углерода и азота (<sup>3</sup>), а также от количества фосфора в среде (<sup>4</sup>).

На средах с кукурузным экстрактом и крахмалом наблюдается образование хлортетрациклина, а при избытке фосфора накапливается пировиноградная кислота (<sup>4</sup>).

Нами было показано, что на среде, содержащей глицерина 3%,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,3%; аспарагиновокислого аммония 0,15%; янтарнокислого аммония 0,35%;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0,035%;  $\text{NaCl}$  0,1%;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,05%;  $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,001%;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,0005%;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,0005%, при пересеве на нее со среды, содержащей кукурузный экстракт, параллельно с образованием хлортетрациклина и пировиноградной кислоты накапливается также неизвестное вещество, обладающее сильными восстанавливающими свойствами.

Уже 24-часовая культуральная жидкость, полученная после отделения мицелия фильтрованием, легко восстанавливала при обычной температуре в щелочной среде до металлов соли серебра и ртути, 2,6-дихлорфенолиндофенолят, хлористый трифенилтетразоль.

Образование этого восстанавливающего вещества не сопровождалось накоплением пировиноградной кислоты и антибиотика, если проведено не менее трех пересевов на синтетической среде. Накопление редуцирующего вещества идет параллельно нарастанию биомассы и достигает на третьи сутки развития 1% (в пересчете на аскорбиновую кислоту), а затем концентрация его падает почти до 0. Аскорбиновая кислота, в силу ее большой восстанавливающей способности, использовалась нами как стандарт при количественном определении редуцирующего вещества. В основе метода лежало образование нерастворимого в воде фармазана (вещество красного цвета), образующегося при восстановлении хлористого трифенилтетразолия в щелочной среде.

Было обнаружено, что после экстрагирования культуральной жидкости *n*-бутанолом и эфиром (при этом экстрагируются пигменты и хлортетрациклин) восстанавливающая способность культуральной жидкости полностью сохраняется. Поэтому для получения возможно более чистого раствора восстановителя культуральная жидкость обрабатывалась трихлоруксусной кислотой для осаждения белков (если это было необходимо) и экстрагировалась *n*-бутанолом и эфиром из кислой среды.

Оказалось, что культуральная жидкость дает пробы на сахара, основанные на промежуточном образовании фурфурола и метилглиоксала: пробу Молиша, антронную пробу и дает красное окрашивание с уксуснокислым анилином при кипячении с соляной кислотой. На основании этого, а также исходя из уже описанных физико-химических свойств восстановителя мы предположили, что он относится к классу сахаров, и сделали попытку осадить его в виде 2,4-динитрофенилозона.

Действительно, культуральная жидкость, обработанная описанным образом, реагировала с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием осадка,



причем после удаления продукта взаимодействия восстановительные свойства культуральной жидкости полностью утрачивались.

Хроматографически на окиси алюминия нами было показано, что продукт взаимодействия с 2,4-динитрофенилгидразином представляет собой индивидуальное вещество. Хроматографией на бумаге культуральной жидкости в системе растворителей для углеводов <sup>(5)</sup> было установлено также, что вещество, проявляющееся хлористым трифенилтетразолием, и вещество, реагирующее с 2,4-динитрофенилгидразином, имеют одинаковое *R<sub>f</sub>*. На основании этого нами был сделан вывод об идентичности этих веществ.

Продукт взаимодействия с 2,4-динитрофенилгидразином отличается по ряду свойств от гидразонов диоксиацетона, глицеринового альдегида, пировиноградной и глиоксалевой кислот, а также от озаонов пентоз и гексоз, 2- и 5-кетоглюконовых кислот и ряда других веществ, наиболее часто встречающихся в биологических материалах. Он чрезвычайно трудно растворим в воде и органических растворителях, несколько растворим в ацетоне и этилацетате, кристаллизуется из диоксана и нитробензола. Температура плавления 300—305° (с разложением). При растворении в спиртах, ацетоне, диоксане в присутствии щелочи получается раствор ярко-фиолетового цвета, а в нитробензоле — ярко-синего цвета. Последние реакции более специфичны, чем восстановление хлористого трифенилтетразолия; они использовались для количественного определения восстановителя на средах с восстанавливающими сахарами.

Путем хроматографии на бумаге культуральной жидкости в системе растворителей пиридин — этилацетат — вода (2 : 2 : 1) и элюирования водой вещества, проявляющегося хлористым трифенилтетразолием и 2,4-динитрофенилгидразином, был получен водный раствор восстановителя, свободный от хлортетрациклина. Раствор обладал теми же восстанавливающими свойствами, что и культуральная жидкость, давал пробы на сахар и производное с 2,4-динитрофенилгидразином, идентичное описанному выше. При испытании биологической активности полученного раствора на золотистом стафилококке обнаружено слабое подавление роста.

Из данных элементарного анализа продукта взаимодействия с 2,4-динитрофенилгидразином следует, что в нем на каждые шесть атомов углерода приходится по два остатка 2,4-динитрофенилгидразина.

Все изложенное выше заставляет предположить, что мы имеем дело с продуктом обмена веществ, еще не описанным (по крайней мере для данного микроорганизма) и относящимся к классу сахаров.

И. Л. Работновой <sup>(6)</sup> в последнее время найдено, что ряд микроорганизмов выделяет в среду вещества, снижающие окислительно-восстановительный потенциал, но природа этих веществ не была установлена. Очень вероятно, что обнаруженное нами вещество является одним из таких продуктов метаболизма. Действительно, Н. С. Егоров и И. П. Баранова <sup>(7)</sup> показали, что при культивировании того же самого организма, что и изучавшийся нами *Act. aureofaciens* ЛС — Б-16 на среде, содержащей в качестве источника углерода глюкозу, наблюдается сильное снижение  $r_{H_2}$ . Мы установили, что на этой среде также образуется вещество, обладающее сильными восстановительными свойствами и, по-видимому, идентичное описанному выше.

В заключение автор выражает благодарность акад. В. Н. Шапошникову за руководство настоящей работой.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> San Chiun-shen et al., *Scientia Sinica*, 4, 313 (1955). <sup>2</sup> J. Mc Cormie, N. Sjolander, et al., *J. Bacteriol.*, 77, 475 (1959). <sup>3</sup> Л. Н. Кац, *Антибиотики*, 5, 29 (1960). <sup>4</sup> A. Di Marco, G. Boretti et al., *Rev. ferment. et inds. aliment.*, 11, 140 (1956). <sup>5</sup> М. А. Жермун, Ф. А. Ишервуд, *Biochem. J.*, 44, 402 (1949). <sup>6</sup> И. Л. Работнова, *Журн. общ. биол.*, 21, № 5 (1960). <sup>7</sup> Н. С. Егоров, И. П. Баранова, *Антибиотики*, 4, 35 (1959).

С. Ю. ГОЛЬДАТ

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА КОМБИНИРОВАННОЙ  
ОБРАБОТКИ STREPTOMYCES AUREOFACIENS  
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ И РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ  
ОТ ХАРАКТЕРА ОБРАБОТКИ**

*(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 4 XI 1960)*

В ряде работ было показано, что мутагенная эффективность рентгеновских и у. -ф. лучей не определяется только количеством поглощенной энергии, но может быть модифицирована с помощью ряда факторов и условий, влияющих на чувствительность клетки к лучистой энергии (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>). Действие радиации и вопросы защиты живых клеток от нее освещены в ряде работ (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>).

Известно, что летальный эффект облучения может быть значительно снижен, если бактерии после облучения инкубировать при субоптимальной температуре, особенно на комплексных средах (<sup>3</sup>, <sup>6</sup>). Известно также, что клетки восстанавливаются в присутствии некоторых экстрактов, таких, как дрожжевой, селезеночный, костного мозга и др. (<sup>7</sup>). Восстанавливающим свойством обладают и некоторые антибиотики (<sup>12</sup>). Однако, на наш взгляд, для уменьшения эффекта от радиации более перспективной является обработка до облучения.

Еще 40 лет тому назад Holthusen (<sup>8</sup>), а позднее Thoday и Read (<sup>11</sup>) указывали на влияние кислородного напряжения на чувствительность клетки к действию рентгеновских лучей. Защитное действие от ионизирующей радиации оказывают ряд соединений, как например, цистеин — аминокислота, содержащая группу SH, обладающий способностью удалять кислород непосредственно из ткани животных.

Back и Herve (<sup>2</sup>) впервые указали на В-меркаптоэтиламин (цистеин), а D. G. Dotherty и W. T. Burnett (<sup>4</sup>) — на S — В-аминоэтиллизотиуроний В<sub>2</sub>НВ<sub>2</sub> (АЕТ), как на защитные средства от ионизирующей радиации. Очень ограниченным защитным действием (только на бактерии) обладают некоторые карбоксильные соединения. Химическая обработка эффективна при использовании до или во время облучения.

При изучении эффективности взаимодействия рентгеновских и у. -ф. лучей нами было установлено, что генетический эффект от комбинированной обработки в значительной степени зависит от порядка облучений, интервалов между ними и от ряда условий обработки (<sup>5</sup>).

Учитывая токсичность большинства химических защитных средств, мы поставили перед собой задачу выяснить возможность понижения эффективности действия рентгеновских лучей путем применения физических факторов защиты.

Кроме того мы решили выяснить зависимость эффекта комбинированной обработки у.-ф. и рентгеновскими лучами от действия полных и фракционированных доз.

Объектом для исследования служил штамм *Streptomyces aureofaciens* ТС-Б-16. Подробное описание штамма, сред, приготовления споровой суспензии было приведено в предыдущих работах (<sup>5</sup>). Источником рентгеновских лучей была близкофокусная трубка рентгеновского аппарата РУМ-7, ра-

ботающая на режиме 60 кв и 20 ма. Интенсивность облучения составляла 631,75 г/сек. Источником у.-ф. лучей служили две бактерицидные лампы БУВ-15. Около 80% лучей имело  $\lambda$  2537 Å. Принятая в работе доза устанавливалась специальным дозиметром УФМ-5. Суспензия в дистиллированной воде приготавливалась перед облучением и рассеивалась сейчас же после обработки. Во всех экспериментах один вид облучения следовал за другим с интервалами не более 10 мин.

Во избежание фотореактивации после каждого облучения у.-ф. лучами суспензия защищалась от действия света.

Для сравнения действия полных и дробных доз рентгеновских лучей на выживаемость спор *S. aureofaciens* ЛС-Б-16 споровая суспензия облучалась дозой 36 000 г, а затем эта доза дробилась в 2—3 раза (табл. 1). Как видно из табл. 1, при дроблении полной дозы в 36 000 г в 2 раза с интервалами между облучениями не более 10 мин. выживаемость повысилась до 0,1%, т. е. в 2,5 раза. При дроблении дозы в 3 раза, т. е. при трехкратном облучении дозой в 12 000 г с теми же интервалами между облучениями, выживаемость составила 0,22%, т. е. в 2 раза больше, чем при двухкратном дроблении дозы и в 5 раз больше, чем при облучении полной дозой в 36 000 г.

Таким образом, при облучении рентгеновскими лучами летальный эффект от обработки полной дозой был значительно сильнее, чем при облучении дробными дозами.

Еще более резкая разница в выживаемости наблюдалась при дроблении дозы облучения у.-ф. лучами. Для выявления летального эффекта от действия полных и дробных доз у.-ф. лучей, споровая суспензия *S. aureofaciens* облучалась дозой 4000 эрг/мм<sup>2</sup>, которая затем дробилась в 2 и 3 раза (табл. 2).

Итак, при дроблении полной дозы в 4000 эрг/мм<sup>2</sup> в 2 раза с интервалами между облучениями не более 10 мин. выживаемость повысилась в 6,3 раза, а при дроблении дозы в 3 раза выживаемость повысилась в 44 раза по сравнению с выживаемостью при облучении полной дозой. Такая же резкая разница в выживаемости наблюдалась при комбинированном облучении полными и дробными дозами рентгеновских и затем у.-ф. лучей (табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что после действия полных доз рентгеновских (36 000 г) и у.-ф. лучей (4000 эрг/мм<sup>2</sup>) выживаемость составляла 0,000016%. При дроблении дозы в 2 раза, выживаемость повысилась до 0,00041%, т. е. в 27,5 раза. Еще большее повышение выживаемости наблюдалось при дроблении доз в 3 раза, когда выживаемость спор *S. aureofaciens* дошла до 0,003%, т. е. оказалась в 187 раз больше, чем после комбинированного облучения полными дозами рентгеновских и у.-ф. лучей.

Совершенно другая картина наблюдалась при комбинированном действии у.-ф. и рентгеновских лучей, но при обратной последовательности облучения: у.-ф. → X, когда одно облучение следовало за другим с интервалами не превышающими 10 мин. (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что при комбинированном облучении в последовательности у.-ф. → рентгеновские лучи в отличие от предыдущих слу-

Таблица 1

Влияние дробления дозы рентгеновских лучей на выживаемость спор *S. aureofaciens* ЛС-Б-16 (средние данные по 5 экспериментам)

Доза, кг	Выживаемость, %	Превышение
12	1,03	
18	0,57	
36	0,041	
18 → 18	0,1	в 2,5 раза
12 → 12 → 12	0,22	в 5,4 раза

Таблица 2

Влияние дробления дозы у.-ф. лучей на выживаемость спор *S. aureofaciens* ЛС-Б-16 (средние данные по 5 экспериментам)

Доза, эрг/мм <sup>2</sup>	Выживаемость, %	Превышение
1333	0,46	
2000	0,11	
4000	$4,1 \cdot 10^{-4}$	
2000 → 2000	$2,6 \cdot 10^{-3}$	в 6,3 раза
1333 → 1333 → 1333	0,18	в 44 раза



Таблица 3

Выживаемость спор *S. aureofaciens* при комбинированном действии полных и дробных доз рентгеновских и у.-ф. лучей (средние данные по 5 экспериментам)

Порядок обработки	Доза: у.-ф. лучей в эрг/мм <sup>2</sup> , рентг. — в кг	Выживаемость	Ожидаемая выжив. в случае аддитивн. эффекта	Превышение выжив. по сравнению с облучением полн. дозой.
		в процентах		
Х-лучи	36	4,1·10 <sup>-2</sup>	1,7·10 <sup>-8</sup>	в 27,5 раз
У.-ф. лучи	4000	4,1·10 <sup>-4</sup>		
Х → у.-ф.	36 → 4000	1,6·10 <sup>-5</sup>		
Х → у.-ф. → Х	18 → 4000 → 18	4,4·10 <sup>-4</sup>		
Х → у.-ф. → Х → у.-ф.	12 → 1333 → 12 → 1333	3·10 <sup>-3</sup>		
				в 187,5 раз

Таблица 4

Выживаемость спор *S. aureofaciens* при комбинированном действии полных и дробных доз у.-ф. и рентгеновских лучей (средние данные по 5 экспериментам)

Порядок обработки	Доза: у.-ф. лучей в эрг/мм <sup>2</sup> , рентг. — в кг	Выживаемость	Ожидаемая выжив. в случае аддитивн. эффекта
		в процентах	
У.-ф. лучи	4000	$4,1 \cdot 10^{-4}$	
Х-лучи	36	$4,1 \cdot 10^{-2}$	
У.-ф. → Х	4000 → 36	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
У.-ф. → Х → у.-ф.	2000 → 36 → 2000	$1,6 \cdot 10^{-4}$	
У.-ф. → Х → у.-ф. → Х	1333 → 12 → 1333 → 12	$3,4 \cdot 10^{-4}$	

Таблица 5

Выживаемость (в процентах к контролю) спор *S. aureofaciens* при комбинированном действии у.-ф. и рентгеновских лучей в зависимости от дозы у.-ф. лучей и от порядка облучения (дозы: у.-ф. лучей в эрг/мм<sup>2</sup>, рентгеновских — в кг) (средние данные по 3 экспериментам)

У.-ф. 100	Х 36	У.-ф. → Х 100 36	Х → у.-ф. 36 100	У.-ф. 4000	Х 36	У.-ф. → Х 4000 36	Х → у.-ф. 36 4000	Ratio
103	0,77	0,7	0,44	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,77	$1,10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	5,3

чаев в случае как полной, так и дробных доз летальный эффект был почти равен эффекту от действия полной дозы одних только у.-ф. лучей (4000 эрг/мм<sup>2</sup>). Таким образом, у.-ф. лучи как бы защищают клетку от вторичного облучения рентгеновскими лучами.

Для того, чтобы проверить это предположение, споры *S. aureofaciens* ЛС-Б-16 облучались очень слабой дозой у.-ф. лучей (100 эрг/мм<sup>2</sup>), не оказывающей эффекта на клетку, и параллельно высокой дозой в 4000 эрг/мм<sup>2</sup>, приводящей к 99,996% гибели спор (табл. 5).

Как видно из табл. 5, слабая доза у.-ф. лучей, не вызывающая никаких изменений в клетке, не оказывает защитного действия, и полученная выживаемость 0,7% равна выживаемости от действия одних рентгеновских лучей. В том же случае, когда была принята доза в 4000 эрг/мм<sup>2</sup>, приводящая к большой гибели спор, эффекта от действия рентгеновских лучей почти не было и выживаемость оставалась почти равной выживаемости от действия одних у.-ф. лучей, в то время как при облучении спор в обратной последовательности: рентгеновские → у.-ф. лучи летальный эффект был значительно выше.

Так как полученные нами данные указывают на то, что под действием у.-ф. лучей изменилась чувствительность клетки к вторичному облучению



Таблица 6

Выживаемость спор *S. aureofaciens* в зависимости от интервалов между облучениями

Порядок обработки	Доза: у.-ф.—лучей в эрг/мм <sup>2</sup> , рентг. в кг	Интервалы между облучениями, час.	Выживаемость	Ожидаемая выжив. в случае аддитивного эффекта
				в процентах
У.-ф.→X	4000→36	0	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
У.-ф.→X	4000→36	3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	
У.-ф.→X→у.-ф.→X	2000→18→2000→18	0	$1,6 \cdot 10^{-4}$	
У.-ф.→X→у.-ф.→X	2000→18→2000→18	3	$2,5 \cdot 10^{-5}$	

рентгеновскими лучами, мы решили выяснить, является ли это изменение чувствительности постоянным, т. е. происходит ли при задержке вторичного облучения рентгеновскими лучами восстановление исходной чувствительности. Для этого мы комбинировали действия у.-ф. и рентгеновских лучей в той же последовательности: у.-ф.→рентгеновские лучи, но с интервалами между облучениями в 3 часа <sup>(б)</sup> (табл. 6).

Из табл. 6 видно, что хотя при 3-часовых интервалах между облучениями процент гибели значительно увеличивался, летальный эффект был все же значительно ниже суммарного.

Из полученных нами результатов мы приходим к выводу, что свойство давать измененную реакцию на вторичное облучение рентгеновскими лучами частично сохраняется.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт антибиотиков  
Министерства здравоохранения СССР

Поступило  
3 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Алиханян, С. Ю. Гольдат, А. Ф. Тетерятник, ДАН, **115**, № 5 (1957). <sup>2</sup> Z. M. Back, A. Herve, Bull. Acad. Ray. med. Belg., **18**, 13 (1952). <sup>3</sup> E. D. Cook, Radiology, **32**, 189 (1939). <sup>4</sup> D. G. Doherty, W. T. Burnett, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **89**, 312 (1955). <sup>5</sup> С. Ю. Гольдат, С. И. Алиханян, ДАН, **125**, № 5 (1959). <sup>6</sup> A. Hollaender, W. K. Baker, E. H. Anderson, Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology, **16**, 1951. <sup>7</sup> A. Hollaender, The effects of Pre and Post Treatment on the Radiation Sensitivity of Microorganisms, Advances in Radiobiology, 1957. <sup>8</sup> H. Holthusen, Pflüg. Arch. ges. Physiol., **187**, 1 (1921). <sup>9</sup> C. P. Swanson, S. H. Goodgall, Y. Hopkin, Genetics, **33**, № 1, 127 (1948). <sup>10</sup> C. P. Swanson, A. Hollaender, B. P. Kaufmann, Genetics, **33**, № 4, 428 (1948). <sup>11</sup> J. M. Thoday, J. Read, Nature, **160**, 608 (1947). <sup>12</sup> M. Evelyn Witkin, C. Elizabeth, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **46**, № 2, 226 (1960).

Г. Ф. ГАУЗЕ, Г. В. КОЧЕТКОВА и Г. Б. ВЛАДИМИРОВА  
**О БИОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ  
ДЕФЕКТ ОКИСЛЕНИЯ У СТАФИЛОКОККОВ**

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 6 III 1961)

Мутанты с дефектом окисления у дрожжей и клетки злокачественных опухолей, для которых характерен дефект дыхания, были недавно сопоставлены друг с другом при обсуждении проблемы рака <sup>(1)</sup>. Весьма интересны в связи с этим мутанты с дефектом окисления у стафилококков <sup>(2)</sup>, которые могут быть обнаружены в культурах некоторых штаммов <sup>(3)</sup>.

Нами был разработан новый метод выделения стафилококков с дефектом окисления из исходных культур, который основан на избирательном действии некоторых фторсодержащих пиримидинов (табл. 1). 5-Фтороурацил

Таблица 1

Концентрации некоторых фторсодержащих пиримидинов, подавляющие рост стафилококков в жидкой питательной среде

Вещество	Микроорганизм	Концентр., мг/мл
5-Фтороурацил	Staph. aureus 209	125
То же + тимин (100 мкг/мл)	То же	125
То же + урацил (100 мкг/мл)	То же	500
5-Фтороурацил	Мутант УФ-3	2
То же + тимин	То же	2
То же + урацил	То же	25
5-Фторо-2-деоксиуридин	Staph. aureus 209	25
То же + тимин	То же	100
То же + урацил	То же	25
5-Фторо-2-деоксиуридин	Мутант УФ-3	> 1000
	Мутант УФ-2	> 1000

подавляет рост стафилококков с дефектом дыхания (мутант УФ-3) почти 60 раз сильнее по сравнению с исходной родительской культурой. В обоих случаях подавляющее действие ослабляется урацилом (но не тиминном). Что касается 5-фторо-2-деоксиуридина, то он подавляет рост исходной родительской культуры стафилококков сильнее, чем 5-фтороурацил, и это подавляющее действие ослабляется тиминном (но не урацилом). Таким образом, 5-фтороурацил и 5-фтородеоксиуридин обладают различным механизмом действия на стафилококков. По современным представлениям, 5-фторо-2-деоксиуридин блокирует образование тимина, необходимого для синтеза дезоксирибонуклеиновой кислоты <sup>(4)</sup>. Весьма существенно, что 5-фторо-2-деоксиуридин совсем не подавляет роста мутантов стафилококков с дефектом дыхания на твердых и жидких средах в максимальных испытанных концентрациях 1000 мкг/мл. Возможно, это указывает на то, что синтез тимина дезоксирибонуклеиновой кислоты осуществляется у мутантов таким путем, как у родительского штамма. Другое возможное объяснение этого явления состоит в том, что в клетках мутантов затруднена проницаемость молекул 5-фторо-2-деоксиуридина к месту их действия.

Приведенные выше наблюдения послужили основой для разработки жидкой питательной среды, избирательно подавляющей рост исходной культуры стафилококков и благоприятной для размножения мутантов с дефектом дыхания. С этой целью питательный бульон, содержащий пептон (0,5%), глюкозу (1%), хлористый натрий (0,5%), перевар Хоттингера (30 мл/л), кукурузный экстракт (0,2%) и 5-фторо-2-деоксиуридин (100 мкг/мл), разливался по пробиркам, и к нему прибавлялась суспензия исходной культуры стафилококков различных штаммов (209, Д, Ж, 12). Стафилококки предварительно выращивались на мясо-пептонном агаре в течение суток при 37°, смывались физиологическим раствором, разводились до концентрации  $2 \cdot 10^8$  и вносились в селективную среду из расчета 0,10—0,05 мл суспензии стафилококков на 1 мл среды. На этой среде нормальные стафилококки

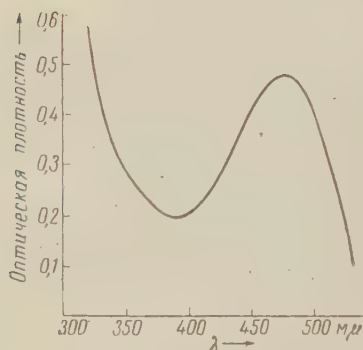


Рис. 1. Спектр поглощения внутриклеточного пигмента, образуемого мутантом стафилококков с дефектом дыхания № 16

не развиваются, а имеющиеся среди них мутанты с дефектом дыхания успешно размножаются и концентрация их резко возрастает. Если через 5—7 суток инкубации пробирок при 37° содержимое их высеять на питательный агар, содержащий 5-фторо-деоксиуридин (25 мкг/мл), то в ряде случаев вместо исходной культуры стафилококков можно обнаружить чистую культуру мутантов с дефектом дыхания. Эти мутанты чаще всего выявляются у штаммов Д и 209; у штаммов 121 и Ж мы их не наблюдали. Многочисленные опыты показали, что решающее значение имеет количество вносимой суспензии исходной культуры стафилококков. Если внести много суспензии, то стафилококки подкисляют среду и подавляют мутантов, для размножения

которых необходима нейтральная или слабощелочная реакция. Если внести мало суспензии, то, вследствие небольшой частоты мутантов, это резко снизит вероятность их присутствия в небольших пробах.

Ранее мы наблюдали, что для мутантов стафилококков с дефектом дыхания характерно уменьшение дыхательных коэффициентов на 40—60% по сравнению с нормой, а также меньшая чувствительность дыхания к действию цианидов (<sup>2,5</sup>). Для мутантов характерны также изменения в системе цитохромов. Нормальные стафилококки имеют 3 линии цитохромов:  $a_2$  (630 мμ),  $a_1$  (600 мμ) и  $b_1$  (557 мμ). У мутантов линия  $a_2$  не обнаруживается как в обычных условиях наблюдения, так и при применении жидкого азота с последующей девитрификацией. Вместо линии  $b_1$  у мутантов наблюдаются две линии при 563 и 553 мμ, которые легко окисляются и восстанавливаются в присутствии сукцината. В отношении расщепления полосы цитохрома  $b_1$  мутанты стафилококков с дефектом дыхания очень похожи на описанных нами ранее мутантов с дефектом окисления у кишечной палочки (<sup>5</sup>).

Дальнейшие наблюдения показали, что мутанты с дефектом окисления отличаются от исходной культуры стафилококков также и рядом других, весьма существенных биохимических признаков. Можно предположить, что дефект дыхания и другие закрепленные по наследству отличия в обмене веществ связаны с какими-то нарушениями в синтезе деоксирибонуклеиновой кислоты у мутантов стафилококков.

**Пигмент.** Характерной особенностью мутантов стафилококков с дефектом дыхания является наличие у них розово-оранжевого внутриклеточного пигмента, отсутствующего у исходной культуры. Мутанты культивировались на агаризованных питательных средах и затем суспендировались в этаноле. Были изучены спектры поглощения полученных этим путем спиртовых растворов пигментов девяти различных мутантов стафилококков с дефектом дыхания. Все они оказались очень близкими друг к другу



Приведенный на рис. 1 спектр поглощения пигмента мутанта №16 обладает максимумом при 475 мμ. Это позволяет предположить, что дефект окисления у мутантов стафилококков сопровождается какими-то нарушениями в метаболизме флавинов.

Синтез витамина В<sub>12</sub>. Поскольку синтез витамина В<sub>12</sub> связан с метаболизмом флавинов <sup>(6)</sup>, то мутанты стафилококков с дефектом дыхания могут отличаться от исходных штаммов также и в отношении образования витамина В<sub>12</sub>. Опубликованы данные <sup>(7)</sup>, согласно которым дефект дыхания и дедифференцировка клеток у некоторых штаммов спонтанного рака мышей сопровождаются появлением способности к синтезу витамина В<sub>12</sub>.

Содержание витамина В<sub>12</sub> в клетках стафилококков исходного штамма, а также ряда мутантов с дефектом дыхания, которые выращивались на жидкой среде в идентичных условиях, определялось посредством хроматографии на бумаге и биоавтографии <sup>(8,9)</sup> с использованием культуры Escherichia coli 113—3. Результаты этих определений приведены в табл. 2.

Содержание витамина В<sub>12</sub> в клетках исходного штамма стафилококков составляет только 0,3 мкг/г, у мутантов же оно почти в 100 раз выше и достигает 16—28 мкг/г.

К а т а л а з а. Суспензии стафилококков разрушались на дезинтеграторе Микле при 0° с использованием стеклянных шариков Баллотини № 12, и содержание каталазы в клеточном экстракте определялось спектрофотометрически <sup>(10)</sup>. Мутанты стафилококков с дефектом дыхания содержат значительно меньше каталазы по сравнению с исходным штаммом.

Штамм	Исходный 209	Мутант 2	Мутант 21	Мутант 16
Каталаза (усл.един.)	4,02	0,50	0,56	0,83

Аминокислотный состав клеточной стенки. Выделение вещества клеточной стенки как у нормальных стафилококков, так и мутантов с дефектом дыхания производилось нами по новому методу Парк и Хенкок <sup>(11)</sup>, который весьма удобен для этой цели. В гидролизатах клеточных стенок нормальных стафилококков, в соответствии с литературными данными <sup>(12)</sup>, нами были обнаружены аланин, глютаминовая кислота, глицин, глюкозамин, мураминовая кислота и лизин. У мутантов с дефектом дыхания (УФ-2 и УФ-3) найдены лишь следы лизина и обнаружена диаминопимелиновая кислота. Поскольку для многих бактерий характерна способность декарбоксилировать диаминопимелиновую кислоту в лизин <sup>(13)</sup>, то наши наблюдения позволяют предположить, что мутанты стафилококков утратили эту декарбоксилазу при синтезе вещества клеточной стенки. Помимо того у мутантов обнаружена аспарагиновая кислота.

Избирательное подавление роста мутантов. В развитие ранее опубликованных исследований <sup>(14)</sup> нами был испытан ряд новых алкилирующих веществ, антиметаболитов нуклеиновых кислот, а также антибиотиков с противоопухолевым действием в отношении их избирательного действия на рост мутантов стафилококков с дефектом дыхания (табл. 3).

Как показывает табл. 3, противоопухолевые вещества (в отличие от стрептомицина и тетрациклинов) избирательно подавляют рост стафилокок-



ков с дефектом дыхания. Интересно отметить, что противоопухолевый антибиотик митомицин С в 100 раз сильнее подавляет рост мутантов, чем исходных стафилококков. Механизм действия этого препарата на бактерии связан с избирательным подавлением синтеза дезоксирибонуклеиновой кислоты (<sup>15</sup>).

Таблица 3

Концентрация препарата, необходимая для подавления роста стафилококков и мутантов с дефектом дыхания на агаризованной питательной среде (в микрограммах на 1 мл)

Препарат	Стафилококки 209	Мутанты с дефектом дыхания (УФ-2 и УФ-3)
Мирацил Д	500	25
Триэтиленмеламин	>1000	400
6-Меркаптопурин	>1000	30
6-Хлоропурин	15000	1500
Митомицин С	0,2	0,002
Актиноболин	100	12
Актидион	>10000	5000
Стрептомицин	2	10
Хлортетрациклин	8	8
Тетрациклин	2	2

Поскольку мутанты стафилококков с дефектом дыхания отличаются от исходных стафилококков рядом биохимических признаков, то весьма полезен дальнейший анализ причин избирательного подавления их роста противоопухолевыми препаратами.

Институт по изысканию новых антибиотиков  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
2 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Lindegren, Nature, 184, 397 (1959). <sup>2</sup> Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова, Г. Б. Владимирова, ДАН, 117, 720 (1957). <sup>3</sup> Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова, Н. А. Сарбаева, ДАН, 130, 200 (1960). <sup>4</sup> S. Cohen, J. Flaks et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 44, 1004 (1958). <sup>5</sup> Г. Ф. Гаузе, Л. П. Иваницкая, Г. Б. Владимирова, ДАН, 118, 189 (1958). <sup>6</sup> D. Woolley, Antimetabolites and Cancer, Washington, 1954, p. 163. <sup>7</sup> D. Woolley, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 39, 6 (1953). <sup>8</sup> J. Ford, E. Holdsworth, S. Kon, Biochem. J., 59, 86 (1955). <sup>9</sup> Т. П. Верховцева, Е. И. Сурикова, Лаб. дело, 3, 24 (1959). <sup>10</sup> B. Chance, Methods of Enzymology, 2, 764 (1955). <sup>11</sup> J. Park, R. Hancock, J. Gen. Microbiol., 22, 249 (1960). <sup>12</sup> J. Strominger, J. Park, R. Thompson, J. Biol. Chem., 234, 3263 (1959). <sup>13</sup> L. Rhuland, Nature, 185, 224 (1960). <sup>14</sup> Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова, Антибиотики, 5, 62 (1960). <sup>15</sup> S. Shiba, A. Terawaki et al., Nature, 183, 1056 (1959).

Б. М. МАМАЕВ

**НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ РОДОВ ГАЛЛИЦ, ИЗВЕСТНЫХ  
ИЗ НЕАРКТИКИ, В ФАУНЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР  
(ITONIDIDAE, DIPTERA)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 17 II 1961)

Обработка материалов, собранных автором в 1960 г., позволила выявить два вида галлиц, принадлежащих к родам, описанным в США более 40 лет назад. Эти виды хорошо отличаются от неарктических представителей родов и являются новыми. Их обнаружение на территории Европейской части СССР представляет несомненный зоогеографический интерес.

Ниже приводятся краткие характеристики родов и описания новых видов.

*Procystiphora* Felt

Этот род с единственным до сего времени видом *P. coloradensis* Felt описан по 2 самцам и 1 самке, пойманном в штате Колорадо <sup>(3)</sup>. Согласно Фельту, род характеризуется следующими основными признаками. Усики самца 18-члениковые, каждый членик с длинным стебельком. Усики самки не описаны. Крыло с жилкованием, типичным для трибы *Dasyneurini*: радиальная жилка впадает в костальную у вершины крыла, кубитальная жилка с развилком, костальная жилка густо покрыта чешуйками и волосками. Коготки лапок с небольшим зубцом при основании.

Гоностили гипопигия с вершинным зубом, дорсальная и вентральная пластинки 2-лопастные, гонофурка короткая, в основании утолщена. 7-й сегмент брюшка самки дорсовентрально уплощен, яйцеклад длинный, втяжной, на конце сильно склеротизован и заострен.

Признаки нового вида, описываемого в статье, заметно отличаются от перечисленных выше.

*Procystiphora autumnalis* sp. n.

Р и с. 1 а — в

Комарики бурые, длина туловища 2,5—3,0 мм, крылья слегка длиннее тела.

С а м е ц. Антенны 2 + 17-члениковые, первые 2 членика жгутика слиты. Стебелек членика заметно длиннее базального утолщения, которое несет в основании мутовку коротких щетинок, в средней части — мутовку длинных изогнутых щетинок, расположенных на бородавчатых выступах, и по границе со стебельком — мутовку длинных щетинок, отогнутых под небольшим углом к оси членика. Последний членик усика округлый, без какого-либо придатка.

Пальпы 4-члениковые. 1-й членик слегка короче 2-го, 3-й в 1,5 раза длиннее второго, 4-й слегка длиннее 3-го.

Крыло покрыто серповидными волосками и чешуйками, особенно густо расположенными вдоль костальной жилки. Радиальная жилка слегка изогнута и впадает в костальную перед вершиной крыла, кубитальная жилка с развилком.

Ноги вдвое длиннее туловища. Каждый членик лапок, начиная со 2-го, вдвое короче предыдущего. Лапки густо покрыты чешуйками, среди которых выделяется одинарный продольный ряд черных зазубренных чешуек. Коготки серповидные с крупным зубцом при основании. Пульвиллы одинаковой длины с коготками.

Гонококситы гипопигия стройные, параллельносторонние, обрубленные на вершине. Гоностили вдвое короче гонококситов, тонкие, с зубом на вершине. Дорсальная пластинка длиннее гонококситов, крупная, с глубокой

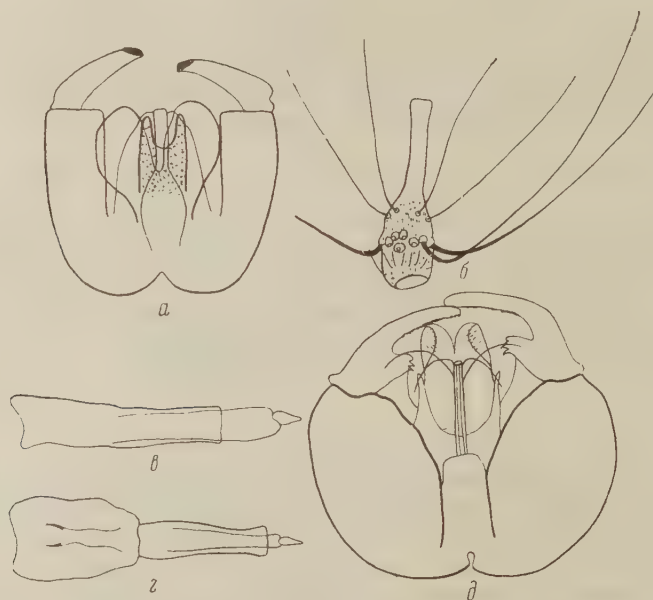


Рис. 1. Детали строения галлиц *Procystiphora autumnalis* sp. n. (а—г) и *Karschomyia elegans* sp. n. (д). а — гипопигий, б — 7-й членик антенн самца, в — яйцеклад (сбоку), г — яйцеклад (сверху), д — гипопигий с вентральной стороны

треугольной вырезкой и плавно закругленными лопастями. Парамеры склеротизованные, с узкими лопастями и округлой вырезкой. Гоностерн конусовидный, одинаковой длины с гонококситов. Гонофурка вздута в базальной части.

С а м к а. Антенны 2+14-члениковые, первые 2 членика жгутика спаянные и несколько длиннее остальных. Стебелек очень короткий, базальное утолщение членика несет 2 мутовки волосков и густо покрыто мелкими шипиками. Дуговидная нить прижатая, опоясывает членик в его базальной и дистальной частях, кольца дуговидной нити соединены двумя продольными перемычками.

3-й членик щупиков менее чем в 1,5 раза длиннее 2-го, 7-й членик брюшка уплощен, сверху с двумя продольными склеротизованными полосками. Яйцеклад длинный, на конце с заостренным, сплюснутым с боков придатком, степень склеротизации которого не отличается от степени склеротизации основания яйцеклада.

Вид описан по большой серии экземпляров из Воронежской обл. (Теллермановское лесничество, 18 IX 1960 г.). Биология неизвестна.

От *Procystiphora coloradensis* Felt описываемый вид отличается наличием крупного зубца при основании коготков лапок, слабой склеротизацией яйцеклада, большим количеством члеников антенн и некоторыми другими признаками.

Таким образом, в характеристику рода, выполненную Фельтом, необходимо внести добавления, касающиеся, в первую очередь, жилкования

крыла, количества и строения члеников антенн, которые у самки ранее не были описаны, и строения коготков.

### *Karschomyia Felt*

Род описан в 1908 г. в США по единственному самцу *K. viburni* Felt, пойманному в Вашингтонском парке <sup>(2)</sup>. Позднее в США были описаны дополнительно несколько видов этого рода. Первый европейский вид — *K. aceris* Mat. — был выведен из личинок, обитающих под корой гниющего клена в Теллермановском лесничестве Воронежской обл., и описан <sup>(1)</sup>.

Для рода характерны следующие основные признаки. Антенны самца состоят из 2 + 12 члеников. Каждый членик жгутика разделен перетяжкой на 2 узла и несет 3 мутовки дуговидных нитей и 2 мутовки длинных волосков. Радиальная жилка вливается в край крыла далеко за его вершиной. Пальпы 4-члениковые, коготки лапок согнуты под прямым углом, на передних лапках с зубцом при основании. Гоностиль с лопастью при основании.

### *Karschomyia elegans* sp. n.

#### Рис. 1 ♂

2 самца этого вида пойманы в Московской обл. 27 VII 1960 г. и в Воронежской обл. 18 IX 1960 г. (тип). Самки неизвестны.

С а м е ц. Комарики бурые, длина туловища 2,5 мм, крылья такой же длины.

Антенны 2+12-члениковые, каждый членик с 2 узлами, из которых верхний имеет сильную перетяжку, так что каждый из члеников жгутика имеет вид 3-узелкового. Нижний узелок несет 1, верхний — 2 мутовки дуговидных нитей. Кроме них имеются 2 мутовки длинных волосков, расположенных соответственно на верхнем и нижнем узелках членика.

Крыло покрыто густыми серповидными волосками, радиальная жилка сильно изогнута и впадает в костальную далеко за вершиной крыла, кубитальная жилка с развилком.

Ноги вдвое длиннее тела, покрыты прилегающими волосками и чешуйками, коготки лапок согнуты под прямым углом, на передних лапках с зубцом при основании. Пульвиллы рудиментарны.

Сегменты брюшка с верхней и нижней стороны с парными полосами.

Гонококситы гипопигия округлые, сросшиеся с дорсальной стороны, с зубцом при вершине. Гоностили короче гонококситов, типичного строения, с лопастью при основании. 2-лопастной придаток, расположенный с дорсальной стороны гипопигия, выходит за пределы линии, ограничивающей вершины гонококситов. Гонофурка игловидная с цилиндрическим вздутием при основании и 4 очень длинными щетинковидными отростками, 2 из которых расположены на вершине гонофурки и 2 — несколько ниже первых. По строению гипопигия новый вид надежно отличается от всех известных видов *Karschomyia*.

Типы описанных видов находятся в коллекции автора.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
1 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. М. Мамаев, Зоол. журн., 39, 1521 (1960). <sup>2</sup> E. P. Felt, N. Y. State Mus. Bul., 124, 307 (1908). E. P. Felt, N. Y. State Mus. Bul., 202, 76 (1918).



ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. ПАНОВ

ПОСТЭМБРИОНАЛЬНЫЙ РОСТ ГАНГЛИЕВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ  
НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ ДОМОВОГО СВЕРЧКА  
(*GRYLLUS DOMESTICUS* L., ORTHOPTERA, INSECTA)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 II 1961)

В работе <sup>(1)</sup> сообщалось о характере роста различных отделов центральной нервной системы дубового шелкопряда — насекомого с полным превращением. У этого насекомого удалось обнаружить известную этапность роста нервной системы, связанную с естественным делением онтогенеза на эмбриональный, личиночный и куколочный периоды развития. Такой характер роста центральной нервной системы у насекомых отмечен впервые.

В данной статье я излагаю результаты изучения постэмбрионального роста ганглиев центральной нервной системы домового сверчка — насекомого с неполным превращением. О росте нервной системы гемиметаболических насекомых имеются весьма ограниченные сведения. Тесье <sup>(2)</sup> на основе измерения «средних диаметров» ганглиев брюшной цепочки палочника *Dixippus togosus* Wg. пришел к заключению, что в постэмбриональный период все ганглии центральной нервной системы растут одинаково, если же какие-либо различия и имеются, то они затушевываются ошибками наблюдения. Грды <sup>(3)</sup> считает возможным характеризовать рост всей центральной нервной системы домового сверчка по росту одного из брюшных ганглиев. Вместе с тем как Тесье <sup>(2)</sup>, так и Недер <sup>(4)</sup>, изучивший рост головного мозга нескольких видов тараканов, полагают, что рост ганглиев ц. н. с. насекомых в постэмбриональный период по отношению к росту веса тела насекомого протекает по степенной кривой.

Известно <sup>(5, 6)</sup>, что у позвоночных рост нервной системы протекает далеко не всегда в соответствии с формулой аллометрии  $y = bx^a$  и тесно связан с характером постэмбрионального развития животного. Возникает вопрос: действительно ли развитие нервной системы у насекомых протекает однообразно и независимо от типа онтогенеза или же представление об однообразии роста их центральной нервной системы базируется лишь на неполноте наших знаний.

Домовый сверчок, пойманный в зданиях г. Москвы и разводившийся далее в лаборатории, имеет 11 нимфальных возрастов и 12-й — имагинальный. Его центральная нервная система состоит из головного мозга; подглоточного ганглия; трех грудных ганглиев, последний из которых образовался от слияния истинного метаторакального ганглия с двумя первыми брюшными узлами; далее следуют 3-, 4-, 5-, 6-й простые брюшные ганглии и, наконец, последний брюшной ганглий, возникший в результате слияния последних ганглиев брюшка, начиная с 7-го. Мною измерялся объем головного мозга, трех грудных ганглиев, 5-го и последнего брюшных узлов. Такой выбор вызван тем, что указанные ганглии иннервируют весьма различные отделы тела насекомого, неодинаково изменяющиеся в постэмбриональный период.

Для измерений брались свежеслиявшиеся насекомые; они взвешивались и фиксировались в жидкости Буэна. Затем, с сохранением возможно большего однообразия процедуры, изготавливались серии срезов ганглиев, которые планиметрировались, после чего вычислялся (с учетом толщины срезов) их суммарный объем. Этот трудоемкий метод дает более точные результаты, чем метод «средних диаметров», применявшийся Тесье и Грды.

Точки на приводимых графиках роста представляют собой большей частью средние из пяти измерений. Лишь для подсчета объема 1-го и 2-го грудных и последнего брюшного ганглиев у имаго бралось по 10 насекомых. Для большей однородности результатов, начиная с шестого возраста, измерялись только самки. Кроме объема ганглиев, вычислялся объем нейро-  
пила внутри них.

Проведенные измерения позволяют установить, что у сверчка, как и у других изученных в этом отношении насекомых, все ганглии в постэмбриональный период растут отрицательно аллометрически. Если вес тела в среднем за постэмбриональный период вырастает в 523 раза (вес новорожденного сверчка 0,626 мг, вес только что окрылившихся самок  $374,4 \pm 3,92$  мг), то за это же время объем ганглиев увеличивается значительно слабее (табл. 1).

Мы видим, что измеренные ганглии делятся на три естественные группы, отличающиеся друг от друга объемом постэмбрионального роста. Слабее всего увеличивается головной мозг, приблизительно вдвое сильнее растут грудные ганглии, а брюшные ганглии вырастают в три раза более, чем головной мозг. До выяснения особенностей роста этих ганглиев в эмбриональный период вряд ли можно дать какое-либо полное объяснение такому характеру роста. Во всяком случае, уменьшение удельного веса головного мозга следует, очевидно, за сокращением отно-

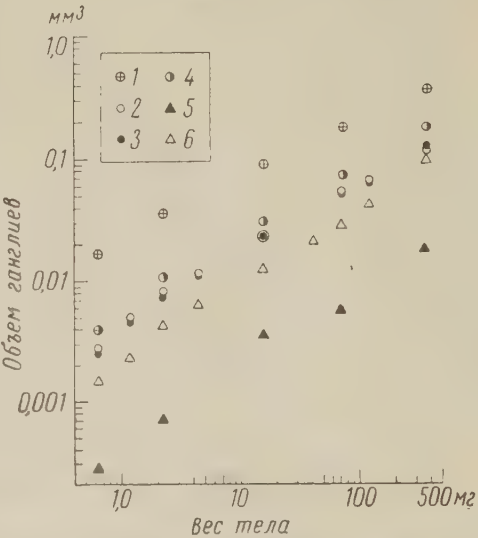


Рис. 1. Соотношение объемов ганглиев центральной нервной системы сверчка и веса тела. Двойное логарифмирование. 1 — головной мозг, 2 — 1-й грудной ганглий, 3 — 2-й грудной ганглий, 4 — 3-й грудной ганглий, 5 — 5-й брюшной ганглий, 6 — последний брюшной ганглий

Таблица 1

Размах роста ганглиев нервной системы сверчка за нимфальный период развития

Ганглии	Объем ганглиев, $10^{-5}$ мм <sup>3</sup>		Кратность возрастания объема ганглиев
	новорожденные нимфы	свежеслинявшие самки	
Головной мозг	1690,1±59,6	3788±5511	22,4
1-й грудной ганглий	283,0±14,8	12684±298	44,8
2-й " "	260,7± 8,5	13084±298	50,1
3-й " "	404,8±10,3	18953±837	46,8
5-й брюшной ганглий	27,5± 1,2	1929±93,3	70,1
Последний брюшной ганглий	150,9±10,0	10601±395	70,3

сительных размеров головы насекомого. Вместе с тем, можно предположить, что у сверчка в эмбриональный период происходит значительный «подготовительный» рост мозга, поскольку сверчок, с самого рождения ведущий самостоятельный образ жизни, нуждается в сильно развитом мозге. Здесь напрашивается известная аналогия с выводковыми птицами, у которых <sup>(5)</sup> происходит замедление роста головного мозга в постэмбриональный период. Что же касается насекомых, то уменьшение удельного веса мозга относительно всей центральной нервной системы установлено также и у

клопа *Oncopeltus fasciatus* (7). В то же время, найдено (8), что у жука *Passalus cornutus* отношение размеров мозга и подглоточного ганглия к остальной нервной системе сохраняется постоянным в течение всего развития.

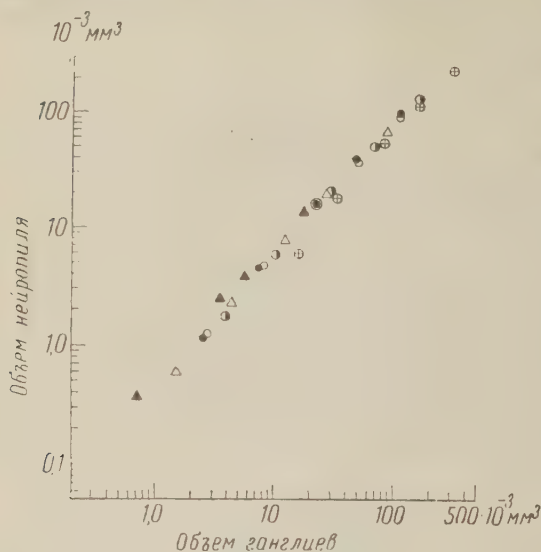


Рис. 2. Соотношение объемов нейропиля и объемов ганглиев. Двойное логарифмирование. Обозначения те же, что на рис. 1

варьированием размеров ганглиев от насекомого к насекомому, отчего средние арифметические величины объемов ни в одном из первых трех возрастов не оказываются достоверно различающимися. Однако если выразить у каждого насекомого размер одного ганглия в процентах к размерам другого и получить средние значения относительных размеров, то получится довольно ощутительная разница в их соотносительных размерах (табл. 2). Если же при этом учесть, что ни в одном из 15 случаев (I, II и III возрасты) 2-й грудной ганглий не был крупнее 1-го, то, очевидно, следует признать реально существующим преобладание 1-го грудного ганглия над 2-м.

В последующие возрасты в связи с большей скоростью роста 2-го грудного ганглия соотношение объемов грудных узлов уменьшается, а у имаго из 10 измеренных насекомых у 8 экземпляров 2-й грудной ганглий оказался крупнее 1-го, у 1 — равен ему, и еще у 1 — несколько меньше по объему. В среднем же, как видно из табл. 2, у имаго 2-й грудной ганглий оказывается относительно крупнее 1-го. Если далее учесть тесную связь размеров 1-го и 2-го грудных ганглиев у каждого насекомого ( $r = 0,800$ ,  $B \angle 0,01$ ), то, очевидно, следует принять, что объем 2-го грудного ганглия взрослого сверчка в среднем реально больше объема 1-го грудного узла.

Обращаясь теперь к характеру роста отдельных ганглиев, можно заметить (рис. 1), что ни в одном случае нельзя говорить о постоянстве показателя аллометрии, как это было найдено у некоторых других насекомых

Сравнение роста 1-го и 2-го грудных узлов обнаруживает довольно значительные различия в объеме их постэмбрионального роста (см. табл. 1). Эти отличия становятся особенно интересными, если учесть, что указанные ганглии относятся к функционально различным отделам груди, поскольку только мезоторакальный ганглий принадлежит к птеротораксу. У нимф первых трех возрастов наблюдается постоянное преобладание 1-го грудного ганглия над 2-м, что, по-видимому, объясняется более сильным развитием в это время всей переднегруди. Правда, абсолютные различия в величине между ганглиями у каждого отдельного насекомого затухиваются большим

Таблица 2

Изменение соотношения общих объемов 1-го и 2-го грудных ганглиев на протяжении нимфального развития ( $G_1/G_2 \cdot 100\%$ )

Возраст	$M \pm m$	$C_v, \%$	$n$
I	108,33 $\pm$ 2,70	5,58	5
II	110,53 $\pm$ 2,92	5,92	5
III	111,02 $\pm$ 1,42	2,86	5
IV	105,06 $\pm$ 0,93	1,98	5
VI	99,49 $\pm$ 1,93	4,37	5
IX	103,56 $\pm$ 1,62	3,50	5
X	105,00 $\pm$ 1,31	2,79	5
Имаго (XII)	97,01 $\pm$ 1,41	4,60	10



(2, 4). У сверчка головной мозг, грудные и брюшные ганглии в течение первых нимфальных возрастов увеличиваются значительно быстрее по отношению к весу тела, чем в конце нимфального развития. Наиболее хорошо это заметно у головного мозга и грудных ганглиев. Рост брюшных ганглиев более сложен, поскольку за то же время дважды сменяют друг друга периоды более ускоренного и более замедленного роста. Однако достоверность средних объемов брюшных ганглиев гарантировать трудно, поскольку исходный материал был достаточно изменчив ( $C_v=7,85-16,54\%$ ).

Нейропиль в ганглиях новорожденных сверчков занимает менее половины их объема. Наименьшей доля волокнистого вещества оказывается в головном мозге и брюшных ганглиях. У сверчка мозг новорожденной нимфы оказывается более бедным нейропилем, чем у большинства других исследованных новорожденных насекомых (1, 4, 7). Рост удельного содержания нейропиля в ганглиях интенсивно протекает в течение первой половины постэмбрионального развития (табл. 3). К VI нимфальному возрасту в головном мозге и брюшных ганглиях процент волокнистого вещества достигает значений, статистически не отличающихся от таковых в соответствующих ганглиях взрослого насекомого. В грудных ганглиях относительное увеличение нейропиля продолжается несколько дольше, практически прекращаясь только в течение X возраста.

Таблица 3  
Процентное содержание нейропиля в ганглиях ( $M \pm m$ )

Возраст	Головной мозг	1-й грудн. ганглий	2-й грудн. ганглий	3-й грудн. ганглий	5-й брюшн. ганглий	Последний брюшн. ганглий
I	35,4 $\pm$ 0,64	43,0 $\pm$ 1,25	43,2 $\pm$ 0,74	42,7 $\pm$ 2,46	31,1 $\pm$ 1,42	37,7 $\pm$ 0,85
II	—	50,76 $\pm$ 1,25	51,86 $\pm$ 0,55	—	—	47,09 $\pm$ 0,46
III	48,17 $\pm$ 0,79	54,33 $\pm$ 1,10	56,96 $\pm$ 0,51	53,34 $\pm$ 0,64	50,26 $\pm$ 1,53	49,95 $\pm$ 0,61
IV	—	57,03 $\pm$ 0,55	60,03 $\pm$ 0,82	—	—	54,04 $\pm$ 0,60
VI	55,54 $\pm$ 0,89	65,65 $\pm$ 0,57	66,35 $\pm$ 0,76	61,99 $\pm$ 0,71	64,80 $\pm$ 1,84	58,90 $\pm$ 2,15
VIII	—	—	—	—	—	61,48 $\pm$ 0,53
IX	56,87 $\pm$ 1,37	65,21 $\pm$ 1,33	68,92 $\pm$ 1,04	63,23 $\pm$ 0,97	64,90 $\pm$ 0,74	61,43 $\pm$ 0,44
X	—	70,21 $\pm$ 0,43	71,80 $\pm$ 0,88	—	—	60,58 $\pm$ 0,84
Имаго	58,79 $\pm$ 0,73	69,95 $\pm$ 0,59	72,77 $\pm$ 0,79	66,40 $\pm$ 0,80	69,24 $\pm$ 1,44	62,99 $\pm$ 1,22

Сравнение содержания нейропиля во 2- и 3-м грудных узлах, равно как в 5-м и последнем брюшных ганглиях, с данным Недера (4) по процентному содержанию нейропиля в мозге тараканов различной величины приводит к предположению, что содержание нейропиля в гомологичных ганглиях на сходных этапах онтогенеза тем больше, чем меньше размеры того или иного ганглия. Данный вывод является своего рода продолжением известного правила Галлера. Здесь, однако, речь идет уже не о соотношении размеров ц.н.с. животного и его тела, а о внутренней структуре самих ганглиев.

Наконец, рост нейропиля в отдельных ганглиях ц.н.с. сверчка оказывается сходным с ростом волокнистого вещества мозга черного и американского тараканов (4). У сверчка также происходит постепенное затухание скорости относительного роста нейропиля в ганглиях (рис. 2).

Итак, можно утверждать, что различные ганглии нервной системы домового сверчка на протяжении постэмбрионального периода развития растут неравномерно; относительная скорость роста их при этом замедляется в последние нимфальные возрасты. Увеличение объема нейропиля также не следует одному показателю аллометрии на протяжении всего нимфального развития.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова

Академии наук СССР

Поступило

22 II 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. А. П а н о в, Зоол. журн., 40, в. 5 (1961).

2 G. Teissier, Trav. Stat. Biol. Roscoff, 9, 29 (1931).

3 J. Hrdy, Acta Soc. entom. Cechoslov., 53, 23 (1957).

4 R. N e d e r, Zool. Jb., Abt. Anat., 77, 4, 411 (1959).

5 G. K r a m e r, Zool. Anz., 162, —8, 243 (1959).

6 M. R ö h r s, Zs. wiss. Zool., 162, 1—2, 1 (1959).

7 A. S. J o n a n s s o n, Trans. Am. Entomol. Soc., 83, 3, 119 (1957).

8 F. P. C o d y, E. G r a y, .. Morphol., 62, 503 (1938).



Л. А. БАРАЗ

## О РАЗДРАЖАЮЩЕМ ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ МОНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ НА РЕЦЕПТОРЫ КИШЕЧНИКА

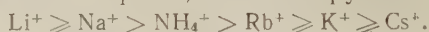
### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТОВ И РАСПОЛОЖЕНИЕ КАТИОННОГО РЯДА

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 20 II 1961)

Рецепторы тонкого кишечника принадлежат к простейшему типу чувствительных окончаний, так называемым свободным концевым разветвлениям (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В связи с этим можно ожидать, что некоторые их свойства, в частности отношение к химическим раздражителям, должны быть близкими к свойствам нервных волокон. Известно, что хлориды щелочных металлов (а также хлорид аммония) обладают неодинаковой способностью деполяризовать нервные волокна лягушки. Интенсивность деполяризующего влияния хлоридов этих ионов в отношении нервных волокон представлена следующим рядом катионов (<sup>3-6</sup>):



Однако при исследовании раздражающего влияния этих же веществ на «солевые» рецепторы языка крысы, был обнаружен (<sup>7</sup>) иной ряд:



Хлориды моновалентных ионов по силе действия на рецепторы языка собаки (<sup>8</sup>) располагаются следующим образом:



Ионный ряд хлоридов щелочных металлов и аммония для рецепторов кожи лягушки (<sup>8</sup>) выглядит иначе:



Таким образом, ионные ряды для некоторых рецепторов не совпадают с рядом, характеризующим силу их деполяризующего действия на нервные волокна.

Выяснение относительной силы раздражающего действия хлоридов щелочных металлов на рецепторы кишечника приобретает, в связи со сказанным, общезначимый интерес, поскольку по своей структуре эти рецепторы принадлежат к наиболее примитивному их виду. Вместе с тем определение пороговой чувствительности рецепторов кишечника к ионам калия и натрия имеет и специальное значение, так как эти ионы представляют важнейший компонент межклеточной жидкости, т. е. среды, сигнализация о составе которой и есть функция тканевых рецепторов.

**Методика.** Статистической обработке были подвергнуты результаты 55 опытов на кошках. В каждом из них изучалось раздражающее влияние только одного вещества. Об относительной силе раздражения судили по величине рефлекторных реакций артериального давления.

Количество опытов с отдельными веществами показано в табл. 1. После внутривенного введения уретана, трахеотомии и обнажения сонной артерии (для записи дыхания и артериального давления) производили перфузию изолированного в гуморальном отношении участка тонкого кишечника по методике В. Н. Черниговского (<sup>6</sup>).

Для перфузии применяли подогретый до 38° раствор следующего состава: NaCl 154 ммол., KCl 5,6 ммол., CaCl<sub>2</sub> 2,16 ммол., NaHCO<sub>3</sub> 1,8 ммол., глюкоза 1 г/л — приготовленный на бидистиллированной воде.

Скорость перфузии в отдельных опытах поддерживали приблизительно одинаковой, учитывая ее по скорости оттока перфузата из вены. Растворы раздражающих веществ, приготовленные на бидистиллированной воде, вводили в перфузат всегда в количестве 1 мл. Интервалы между введением раздражителей составляли 5 мин.

I серию раздражений в данном опыте производили растворами хлоридов в нарастающих концентрациях. Если состояние животного допускало проведение II серии раздражений, растворы вводили в нисходящем порядке концентрации, а в III серии раздражений — снова в восходящем порядке. Поскольку растворы раздражителей приготавливали на бидистиллированной воде, предварительно установили, что введение 1 мл ее в ток перфузата в 75—80% опытов не вызывает никаких рефлекторных реакций артериального давления и дыхания. В 20—25% опытов это приводило к небольшому рефлекторному падению артериального давления и еще реже к легкому торможению дыхания. Такие же реакции в этих опытах вызывали инъекции в приводящую канюлю 1 мл раствора Рингер — Локка и слабых растворов раздражающих веществ. В последнем случае депрессорные рефлексы иногда непосредственно переходили в небольшие прессорные рефлексы. При повторных инъекциях раздражителей начальный депрессорный компонент в большей части опытов полностью исчезал.

Возникновение одинаковых по величине депрессорных рефлексов при инъекциях бидистиллированной воды, раствора Рингер — Локка или слабых растворов хлоридов щелочных металлов говорит о связи этих рефлексов с механическим раздражением рецепторов, по-видимому атер-паччиевых телец брыжейки (9-11).

В связи со сказанным при

Таблица 1

Зависимость средних величин рефлексов (в миллиметрах ртутного столба) от концентрации хлоридов щелочных металлов и аммония

		Концентрация хлоридов (в мэкв/л)																
15,6		23,4	31,2	46,8	62,5	93,7	125	187,5	250	375	500	625	750	875	1000	1500	2000	
KCl	8±1,6																	
	7																	
RbCl	6,3±1,6																	
	3																	
NH <sub>4</sub> Cl	3,8±2,2																	
	4																	
CsCl																		
LiCl																		
NaCl																		

Примечание. Над чертой  $\bar{x} \pm m$  (средняя величина рефлексов  $\pm$  средняя ошибка средней); под чертой — n (число опытов).

статистическом анализе результатов опытов депрессорные и двуфазные (депрессорно-прессорные) рефлексy не учитывались.

Подсчет средних величин рефлексов производили только по величинам прессорных рефлексов. При отсутствии рефлекса на данную концентрацию раздражителя, его величину оценивали как равную нулю. Среднеарифметические величины рефлексов в миллиметрах ртутного столба для концентраций раздражителей, равных 15,6; 31,2; 62,5; 125 мМ и 0,25; 0,5; 1 и 2 М,

вычисляли из величин рефлексов на эти концентрации в отдельных опытах.

Для более подробного анализа зависимости величин рефлексов от концентрации раздражителей интервалы между указанными концентрациями были разбиты в отдельных опытах на 3—4 промежуточных концентрации. При заключительном подсчете средние величины рефлексов в этих промежуточных интервалах характеризовали одной цифрой, находя ее как среднюю арифметическую величину и относя найденную величину к середине интервала (23,4; 46,8; 93,7; 187,5 мМ; 0,375; 0,625; 1,5 М). При повторных раздражениях в одном опыте вычисляли

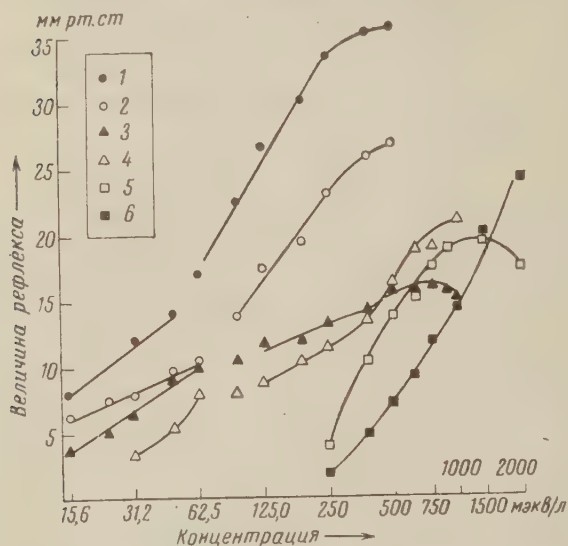


Рис. 1. Зависимость средних величин рефлексов от концентрации ионов калия (1), рубидия (2), аммония (3), цезия (4), лития (5) и натрия (6). Шкала концентрации в двоичных логарифмах

величину рефлекса для каждой концентрации в данном опыте и учитывали ее при расчете общей средней как одно измерение.

**Результаты.** Ионы щелочных металлов и аммония по силе раздражения рецепторов кишечника, согласно данным табл. 1, могут быть расположены в следующий ряд



Обнаруженный ряд, таким образом, точно и полностью соответствует ряду, в который располагаются эти вещества по их способности деполяризовать нервные волокна. Поскольку все исследованные вещества являются хлористыми солями, то количественное различие их влияния обусловлено катионами.

Раздражающее действие изученных солей невозможно объяснить осмотическим эффектом.

Пороговая концентрация наиболее эффективного раздражителя (KCl) в 16 раз меньше пороговой концентрации наименее эффективного раздражителя (NaCl). Следовательно, относительная раздражающая сила моновалентных катионов обусловлена их специфическими физико-химическими свойствами. Об этом свидетельствует сходный характер кривых зависимости эффекта от концентрации для следующих пар раздражителей (рис. 1):  $K^+$  и  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Cs^+$ ,  $Li^+$  и  $Na^+$ .

Кривые для каждой пары раздражителей отличаются своей формой. Начальная линейная ветвь кривых для ионов калия и рубидия при увеличении концентрации скачкообразно сменяется второй ветвью, более крутой и наклоненной к оси ординат. Кривые для ионов цезия и аммония, линейные



в своих начальных участках, переходят при увеличении концентрации в относительно полого нарастающие криволинейные участки.

В отличие от этого в ходе кривых для ионов лития и натрия не обнаруживаются заметных разрывов. Эти характерные особенности кривых послужили предметом специального анализа, о результатах которого мы сообщим в дальнейшем.

Величины пороговых концентраций двух ионов. К и Na, имеют, как уже отмечалось, специальное значение, так как эти ионы входят в состав межклеточной жидкости и потенциально могут быть адекватными раздражителями тканевых рецепторов.

В условиях примененной методики пороговая концентрация ионов калия приблизительно в 4 раза превышала содержание этого иона в плазме крови, а пороговая концентрация ионов натрия превышала концентрацию этих ионов в плазме в 1,6 раза. Приведенные цифры не отражают, однако, истинной чувствительности рецепторов к этим ионам, так как остается неизвестной степень разведения раздражителей в перфузионной жидкости.

Для выяснения вопроса о пороговой чувствительности рецепторов кишечника к этим ионам были проведены специальные исследования, результаты которых будут изложены в последующих сообщениях.

Институт нормальной и патологической физиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. С. Иванова, ДАН, 85, № 4, 901 (1952). <sup>2</sup> Е. М. Крохина, В кн. Строе-  
ние и реактивные свойства афферентных систем внутренних органов, 1960, стр. 73.  
<sup>3</sup> H. Netter, Pflügers Arch., 218, 310 (1927). <sup>4</sup> R. Höber, Pflügers Arch., 106,  
599 (1905). <sup>5</sup> T. Seo, Pflügers Arch., 206, 485 (1924). <sup>6</sup> A. Gallego, Lorento  
de No, J. Cell. and Comp. Physiol., 29, 189 (1947). <sup>7</sup> L. M. Beidler, J. Neuro-  
physiol., 29, 16, 595 (1953). <sup>8</sup> Е. Б. Бабский, Бюлл. эксперим. биол. и мед., 19, 54  
(1945). <sup>9</sup> В. Н. Черниговский, Афферентные системы внутренних органов, Ки-  
ров, 1943. <sup>10</sup> G. D. Gammon, D. W. Brook, Am. J. Physiol., 114, 77 (1935).  
<sup>11</sup> Н. А. Аникина, Бюлл. эксп. биол. и мед., 50, 28 (1960).



Т. Д. ДЗИДЗИГУРИ и В. А. ЛЕБЕДЕВА

## О ДЕЙСТВИИ КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ НА ИНТЕРОЦЕПТОРЫ ТОНКОГО КИШЕЧНИКА

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 30 I 1961)

Известно антагонистическое влияние ионов калия и кальция на функциональные свойства нервных проводников, однако вопрос о характере реагирования интероцепторов внутренних органов на изменение содержания этих ионов в окружающей их среде изучен далеко не полно.

Впервые стимуляция дыхания и кровяного давления при действии хлористого калия на рецепторы каротидного синуса была показана Уиндер<sup>(23)</sup>, Эйлер<sup>(17)</sup>, Гаусс и Шен<sup>(18)</sup>. Аналогичные рефлекторные реакции были обнаружены В. Н. Черниговским<sup>(13,14)</sup> при подведении хлористого калия к рецепторам тонкого кишечника и селезенки в условиях их перфузии и другими авторами<sup>(1,5,7,10,11)</sup>. Было доказано также стимулирующее влияние ионов калия на рецепторы и других внутренних органов: почек<sup>(11)</sup>, матки<sup>(9,12)</sup>, молочной железы<sup>(6)</sup>.

Сведения же, касающиеся влияния на интероцепторы растворов хлористого кальция, весьма немногочисленны. Можно сослаться на две работы, одна из которых относится к изучению реакции рецепторов матки кошки<sup>(12)</sup>, вторая — рецепторов молочной железы козы<sup>(6)</sup>. Ни в первом, ни во втором случаях авторам не удалось обнаружить каких-либо изменений кровяного давления и дыхания при введении в сосуды этих органов 0,5—2%<sup>(12)</sup> и 5—10%<sup>(6)</sup> растворов хлористого кальция.

Между тем одним из нас<sup>(8)</sup> было показано, что при действии 1—2% растворов хлористого кальция на рецепторы перфузируемой петли тонкого кишечника можно уловить вполне определенную реакцию сосудодвигательного и дыхательного центров, которая проявляется в снижении кровяного давления и незначительном угнетении дыхательных движений. Эти эффекты сохраняются и в том случае, когда нормальное течение обменных процессов в кишечнике нарушено предварительным введением в его сосуды 5 мл М/100 раствора монойодуксусной кислоты<sup>(8)</sup>.

Следовательно, рефлекторные реакции сосудодвигательного и дыхательного центров, вызываемые действием калия и кальция на интероцепторы тонкого кишечника, также оказываются противоположными, что позволяет думать о существенном различии процессов, совершающихся в интероцепторах под влиянием этих ионов.

Для того чтобы убедиться в достоверности этого предположения, и была предпринята настоящая работа, в которой, наряду с рефлекторными изменениями кровяного давления и дыхания, регистрировалась афферентная импульсация, главным образом в тонких кишечных нервах, возникающая при действии солей калия и кальция на интероцепторы тонкого кишечника.

Насколько нам известно, подобные данные в отношении рецепторов внутренних органов брюшной полости в литературе отсутствуют. Следует упомянуть лишь о двух работах, в которых было обнаружено увеличение импульсации в мезентериальных нервах при действии KCl на рецепторы брыжейки<sup>(16)</sup> и в блуждающих нервах при тех же воздействиях на рецепторы желудка<sup>(21)</sup>.

**Методика.** Работа проведена на 16 наркотизированных уретаном (1—1,25 г/кг) кошках. Петля тонкого кишечника, изолированная в сосу

дистом отношении, перфузировалась оксигенированным раствором Рингер — Локка при температуре  $37 - 38^\circ$ . Иннервация кишечной петли сохранялась. Растворы хлористого калия ( $0,033 - 0,5\text{ M}$ ) и хлористого кальция ( $0,045 - 0,18\text{ M}$ ) вводились в сосуды кишечной петли шприцем в количестве 1 мл. Возникающие при этом изменения кровяного давления и

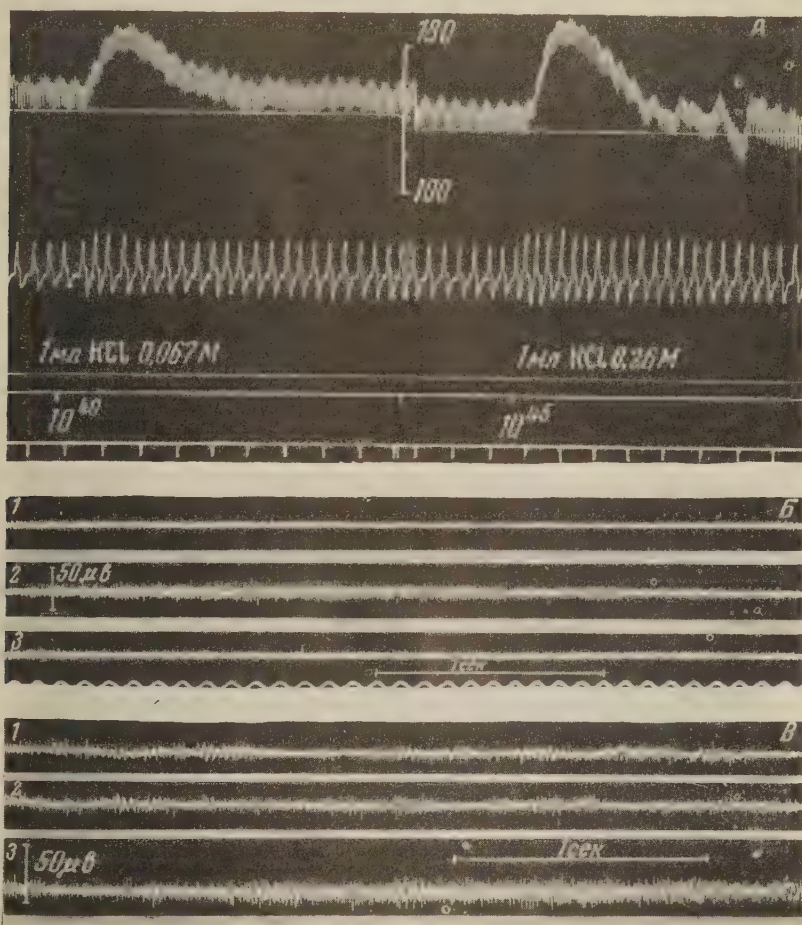


рис. 1. Изменения кровяного давления, дыхания и афферентной импульсации в кишечных нервах вызванные действием на интероцепторы хлористого калия. Опыт 26 V 1958 г. Кимограмма (А): флексорное увеличение кровяного давления и усиление дыхания после введения в сосуды кишечника по 1 мл растворов KCl ( $0,067$  и  $0,26\text{ M}$ ). Сверху вниз: кровяное давление, линия исходного уровня кровяного давления, дыхание, нулевая линия манометра, отметка введения KCl, отметка времени (5 сек.). Осциллограмма Б (тот же опыт, что для А): 1 — исходная биоэлектрическая активность кишечного нерва; 2 — усиление импульсации через 2 сек. после введения 1 мл KCl  $0,067\text{ M}$ ; 3 — восстановление исходной биоэлектрической активности через 30 сек. после введения хлористого калия. Осциллограмма В (опыт 5 VI 1958 г.): усиление афферентной импульсации в тонкой кишке веточки после введения в сосуды кишечника по 1 мл раствора KCl концентрации  $0,033\text{ M}$  (1),  $0,067\text{ M}$  (2) и  $0,5\text{ M}$  (3)

дыхания регистрировались на кимографе обычным способом. Электрическая активность периферических отрезков перерезанных брыжеечных и кишечных нервов отводилась при помощи биполярных платиновых электродов (межэлектродное расстояние  $4 - 5\text{ мм}$ ) к усилителю переменного тока, частотная характеристика которого была линейна в диапазоне от  $10$  до  $100\text{ гц}$ . Запись производилась на шлейфном осциллографе.

Результаты. Типичные изменения кровяного давления, дыхания и афферентной импульсации, вызываемые введением в сосуды кишечной петли хлористого калия, показаны на рис. 1. Видно, что, наряду с прессымическим эффектом кровяного давления и усилением дыхания, наблюдается



отчетливое увеличение биоэлектрической активности, которая регистрировалась в данном опыте в тонком кишечном нерве, примерно на расстоянии 1—1,5 см от стенки кишки. По отмывании раздражителя током перфузионной жидкости кровяное давление, дыхание и афферентная импульсация возвращались к исходным величинам. Аналогичное усиление

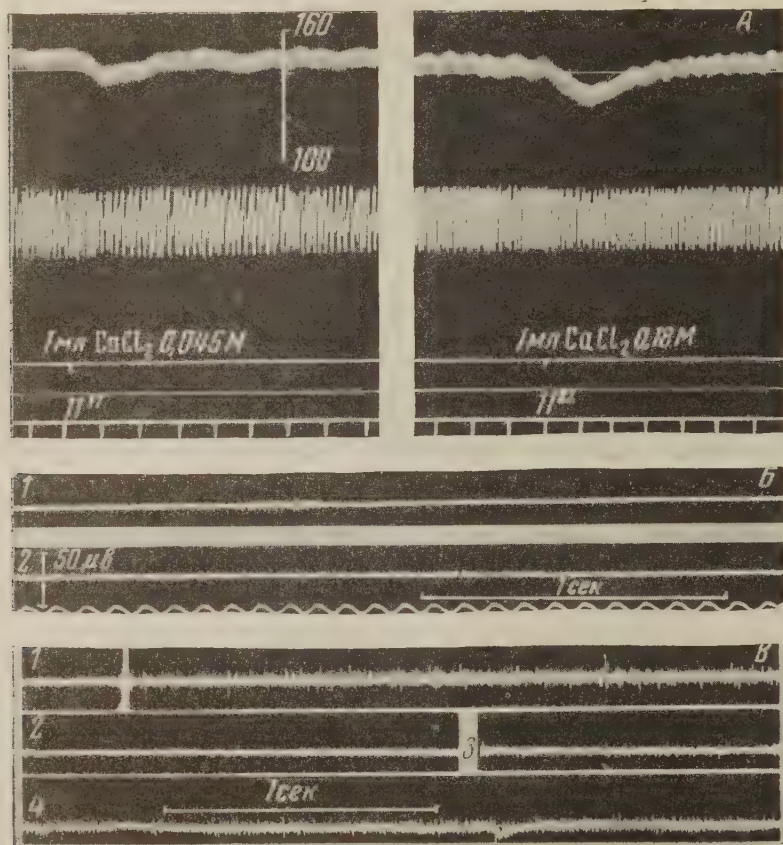


Рис. 2. Изменения кровяного давления, дыхания и афферентной импульсации в кишечных нервах вызванные действием на интероцепторы тонкого кишечника хлористого кальция. Опыт 29 VI 1958 г. Кимограмма А: рефлекторное снижение кровяного давления и урежение дыхания при введении в сосуды кишечника по 1 мл растворов  $\text{CaCl}_2$  концентрации 0,045 и 0,18 М. Обозначения те же, что и на рис. 1, кроме нулевой линии манометра, которая помещена под линией отметки раздражения. Осциллограмма Б (тот же опыт, что и на кимограмме): 1 — полное исчезновение «спонтанной» афферентной импульсации через 2 сек. после введения 1 мл  $\text{CaCl}_2$  0,18 М; 2 — восстановление исходной импульсации через 60 сек. после введения хлористого кальция. Осциллограмма В (опыт 12 VI 1958 г.): 1 — исходная биоэлектрическая активность кишечного нерва; за пропуском — увеличение афферентной импульсации после введения 1 мл изотонического раствора  $\text{KCl}$  (0,15 М); 2 — исчезновение импульсации, вызванное инъекцией 1 мл  $\text{CaCl}_2$  0,18 М через 2 сек. после предварительного введения хлористого калия; 3 — восстановление исходной биоэлектрической активности через 5 мин. после введения  $\text{CaCl}_2$ ; 4 — усиление импульсации на повторное введение 1 мл  $\text{KCl}$  0,15 М.

биопотенциалов можно было наблюдать при отведении их с более толстых брыжеечных нервов. В этом случае наряду с «медленной» импульсацией регистрировались относительно более «быстрые» импульсы, которые связываются большинством авторов с возбуждением фатер-паччиниевых тел. При действии возрастающих доз  $\text{KCl}$  (рис. 1 В) амплитуда и частота биопотенциалов увеличивались. После введения в сосуды кишечника растворов хлористого кальция кровяное давление снижается, дыхание угнетается. При этом афферентная импульсация в брыжеечных и кишечных нервах уменьшается или исчезает полностью. Подобная картина наблюдается в том случае, когда хлористый кальций подводится к рецепторам кишечника в афферентных нервах которого имеется постоянная «фоновая» биоэлектри-

ческая активность (рис. 2 А), но еще более отчетливо она видна тогда, когда исходная импульсация усилена предварительным введением хлористого калия (рис. 2 Б).

Аналогичные факты были обнаружены Н.А. Аникиной в отношении других химических агентов. Она установила причинную зависимость прессорных сосудистых рефлексов, возникающих при действии никотина и ацетилхолина, от возникновения или усиления «медленной» импульсации в афферентных нервах кишечника. Наоборот, при действии химических агентов, вызывающих понижение возбудимости рецепторов и депрессорные эффекты кровяного давления, таких как новокаин и уголекислота (в условиях блокирования обменных процессов в кишечнике монойодуксусной кислотой), автор наблюдала уменьшение афферентных импульсов, в тех же нервных проводниках (<sup>22-4</sup>), см. также (<sup>15</sup>)).

На основании полученных нами результатов, а также приведенных выше литературных данных можно представить себе цепь событий следующим образом: ионы калия, вызывая возбуждение интероцепторов тонкого кишечника, усиливают афферентную импульсацию, поступающую по брыжеечным и кишечным нервам к сосудодвигательному и дыхательному центрам, что приводит к рефлекторному повышению кровяного давления и возбуждению дыхания. Ионы кальция, напротив, угнетая функциональные свойства рецепторов, вызывают уменьшение, вплоть до полного исчезновения, потока афферентных импульсов и, соответственно, падение кровяного давления и угнетения дыхания.

Эти соображения подкрепляются полученными в последнее время данными о противоположном характере биоэлектрической активности, возникающей в синусном и блуждающем нервах при действии солей калия и кальция на рецепторы каротидного синуса, сердца и легких (<sup>19-22, 24</sup>).

Нетрудно заметить, таким образом, что влияние, оказываемое ионами калия и кальция на интероцепторы тонкого кишечника, во многом сходно с действием их на рецепторы других рефлексогенных зон, а также функциональные свойства нервных волокон. Это обстоятельство позволяет думать о возможном сходстве основных механизмов возникновения возбуждения в том и в другом случае. К аналогичному заключению пришел Вицлеб (<sup>24</sup>) в недавней работе, посвященной анализу действия неорганических ионов на хемо- и барорецепторы каротидного синуса и механорецепторы кожи.

Институт физиологии им. И. П. Павлова  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Ш. Айрапетьянц, Е. В. Стефанович, Физиол. журн. СССР, 35, № 5, 481 (1949). <sup>2</sup> Н. А. Аникина, Бюлл. эксп. биол. и мед., 42, № 7, 8 (1956). <sup>3</sup> Н. А. Аникина, Бюлл. эксп. биол. и мед., 42, № 8, 6 (1956). <sup>4</sup> Н. А. Аникина, Вопр. электрофизиологии и энцефалографии, Тр. 1-й Всесоюз. конфер., М.—Л., 1960, стр. 220. <sup>5</sup> Н. Е. Василевская, Вопр. физиол. интероцепции, 1, М.—Л., 1952, стр. 129. <sup>6</sup> И. И. Грачев, Вопр. физиол. интероцепции, 1, М.—Л., 1952, стр. 175. <sup>7</sup> В. А. Лебедева, Бюлл. эксп. биол. и мед., 38, № 11, 19 (1954). <sup>8</sup> В. А. Лебедева, IX Съезд Всесоюз. общ. физиол., биохим. и фармакол., 1, М.—Л., 1959, стр. 271. <sup>9</sup> Е. Ф. Крыжановская, Вопр. физиол. интероцепции, 1, М.—Л., 1952, стр. 265. <sup>10</sup> И. П. Никитина, Физиол. журн. СССР, 36, № 4, 480 (1950). <sup>11</sup> Е. В. Стефанович, Вопр. физиол. интероцепции, 1, М.—Л., 1952, стр. 501. <sup>12</sup> И. М. Фельдберbaum, Вопр. физиол. интероцепции, 1, М.—Л., 1952, стр. 515. <sup>13</sup> В. Н. Черниговский, Физиол. журн. СССР, 39, № 6, 526 (1940). <sup>14</sup> В. Н. Черниговский, Афферентные системы внутренних органов, Киров, 1943. <sup>15</sup> В. Н. Черниговский, Проблемы физиологии центральной нервной системы. Сборн., посвящен. 70-летию со дня рожд. акад. К. М. Быкова, М.—Л., 1957, стр. 574. <sup>16</sup> G. L. Brown, J. A. B. Gray, J. Physiol., 107, 306 (1948). <sup>17</sup> U. S. Euler, Scand. Arch. Physiol., 30, 94 (1938). <sup>18</sup> W. H. Hauss, T. C. R. Shen, Arch. Intern. Pharmacodyn., 62, 111 (1939). <sup>19</sup> A. Jarisch, S. Landgren et al., Acta physiol. scand., 25, 195 (1952). <sup>20</sup> K. Osga, Kyushu Mem. Med. Sci., 1, 7 (1954), цит. по C. Heymans, Ann. Rev. Physiol., 18, 387 (1956). <sup>21</sup> A. S. Paintal, XX-th Intern. Physiol. Congress, Bruxelles, I, Abstracts of Reviews, 1956, p. 81. <sup>22</sup> A. S. Paintal, J. Physiol., 135, 486 (1957). <sup>23</sup> C. I. Winder, Am. J. Physiol., 123, 216 (1938). <sup>24</sup> E. Witzleb, Pflüg. Arch. 69, 471 (1959).



М. Е. ИОФФЕ

О РОЛИ ЯДРА ДВИГАТЕЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА  
В ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ЛОКАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ  
ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСЛОВНЫХ РЕФЛЕКСОВ ТОНИЧЕСКОЙ  
ФОРМЫ У СОБАК

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 27 II 1961)

Как известно, степень участия ядра двигательного анализатора в осуществлении общедвигательных и локальных реакций различна (<sup>1-6, 9, 10, 13-15</sup>). Однако до сих пор не изучена роль двигательного анализатора в осуществлении таких локальных двигательных актов, при которых одновременно совершается несколько реакций. Решение этого вопроса и было предметом настоящего исследования.

Работа проведена на трех взрослых собаках по секреторно-двигательной методике (<sup>8</sup>). Животное получало пищу, поднимая привязанной к рычагу лапой диск с кормушками. В течение всего времени еды диск должен был удерживаться поднятой лапой. Таким образом, одновременно осуществлялись две реакции — локальный, «тонический» по форме подъем конечности и акт еды.

После укрепления рефлексов на натуральный раздражитель (подача кормушки на опущенном диске) рефлексy были выработаны на искусственные дистантные раздражители (стук метронома 120 в минуту, свет). По условиям эксперимента реакция подкреплялась лишь в том случае, если при действии сигнала собака поднимала лапу и держала ее «тонически» поднятой. Двигательные реакции осуществлялись обычно с латентными периодами 4—6 сек. Подкрепление давалось на 10-й сек. действия сигнала. В течение всего времени еды лапа не опускалась.

После упрочения рефлексов у двух собак было произведено двустороннее удаление ядра двигательного анализатора (поля  $Prc_1$  и  $Prc_2$ ), а у третьей были удалены ядра кожного и двигательного анализаторов (поля  $Prc_1$ ,  $Prc_2$ ,  $Pc_1$ ,  $Pc_2$  и  $Pc_3$ ). Операции производились в два этапа с промежутком от 1,5 до 4 мес.

Результаты наблюдений после первого этапа операции показали, что удаление двигательной области контралатерального полушария приводит к характерному изменению формы движения: подъем конечности, часто оставаясь «тоническим» в период изолированного действия сигнала, приобретает «зубчатую» форму во время еды — подъемы лапы чередуются с ее опусканиями (рис. 1).

После двусторонних экстирпаций двигательного анализатора локальная пищевая реакция на кормушку стала восстанавливаться на 12—18 день, а на сигнал — на 21—28 день. Однако она была так резко нарушена, что не могла обеспечивать приспособления животного к созданным в эксперименте условиям получения пищи. Рефлексy стали непостоянными: на натуральный раздражитель 30—40% положительных реакций, на искусственный — всего 4—18%. После удаления сензомоторных областей локальная пищевая реакция имела место лишь один раз (на 13 день) и больше не проявлялась.

Значительно изменилась также форма и длительность выработанного движения. Если у здоровых животных подъем длился 40—50 сек. (пока собаки не съедали всю порцию пищи), то после двустороннего удаления ядра двигательного анализатора животные совершали короткие подъемы, длившиеся всего несколько секунд (рис. 1 и 2). В то же время освободительные

подъемы лапы, не имевшие пищевой направленности, часто были длительными.

Резко возросли латентные периоды двигательных реакций. До операции движение обычно начиналось в период изолированного действия сигнала, а в тех редких случаях, когда кормушка подавалась при опущенной лапе,

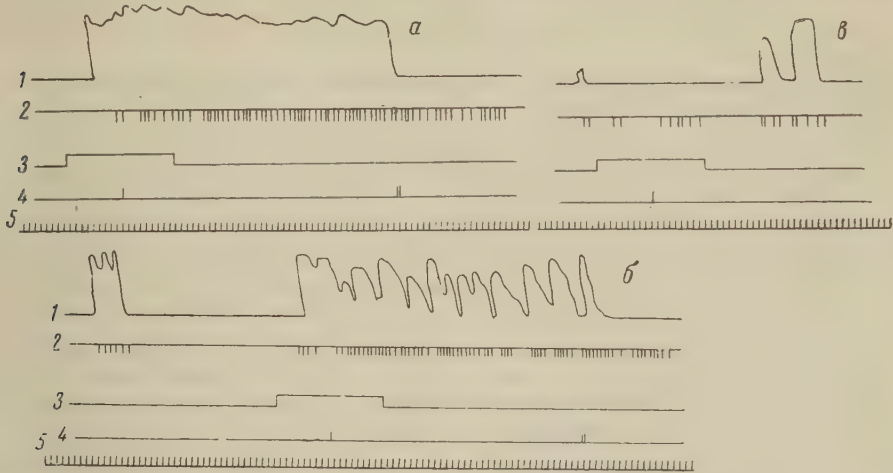


Рис. 1. Условные рефлексы у собаки Самур: а— до операции; б — после односторонней экстирпации ядра двигательного анализатора контралатерального полушария; в — после двусторонней экстирпации. 1 — запись движений лапы, 2 — регистрация слюноотделения в каплях, 3 — отметка условного раздражителя, 4 — отметка подачи кормушки, 5 — время в секундах

реакция возникала через 1—2 сек. У оперированных животных в период изолированного действия сигнала реакция, как правило, вообще не осуществлялась, а через 1—2 сек. после подачи кормушки возникало только 9% всех положительных реакций. В ряде случаев латентный период достигал 40—60 сек., т. е. движение возникало в интервале между раздражителями. В то же время латентные периоды общедвигательной пищевой реакции не увеличились.

Наблюдение за животными проводилось в течение 6—8 мес. после второй операции. В первые 2—3 мес. наблюдались явления компенсации: увеличилось число положительных реакций, в некоторой степени изменилась и форма движения (иногда она приближалась к «тонической»). Но эта компенсация была незначительной и несовершенной; животные не могли получать достаточного подкрепления, что вызвало частичное угашение пищевого значения сигнала: процент положительных реакций уменьшился, стала исчезать и общая пищевая реакция поворота головы к кормушке. При этом у собак стали наблюдаться явления, которые мы расцениваем как непроизвольные реакции: постоянный визг во время опыта, резкое возбуждение провисанием в ляшках и клоническими дерганиями всеми лапами, дышка и т. д.

Полученные результаты, в согласии с данными других авторов, позволя-

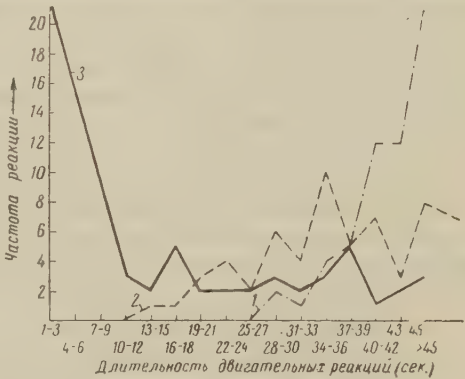


Рис. 2. Кривые распределения длительности двигательных реакций на натуральный раздражитель (во время еды) у собаки Самур. 1 — до первой операции, 2 — после первой операции, 3 — после второй операции

вать достаточного подкрепления, что вызвало частичное угашение пищевого значения сигнала: процент положительных реакций уменьшился, стала исчезать и общая пищевая реакция поворота головы к кормушке. При этом у собак стали наблюдаться явления, которые мы расцениваем как непроизвольные реакции: постоянный визг во время опыта, резкое возбуждение провисанием в ляшках и клоническими дерганиями всеми лапами, дышка и т. д.

Полученные результаты, в согласии с данными других авторов, позволя-

ют предполагать, что рефлекторные дуги общедвигательного и локального условных рефлексов, имея ряд общих афферентных путей, замыкаются в разных структурах. В первом случае может иметь место непосредственное переключение с афферентных зон коры (слуховой, зрительной) на подкорковые эфферентные механизмы (<sup>1</sup>, <sup>5</sup>, <sup>6</sup>) без участия коркового конца двигательного анализатора. В то же время для четкого осуществления изучавшихся нами локальных реакций наличие ядра двигательного анализатора необходимо.

Вместе с тем повреждение дуги локального рефлекса, вероятно, не является единственной причиной наблюдавшихся расстройств. Даже при наличии адекватной двигательной реакции ее форма и длительность резко изменялись. Продолжительность реакции укорачивалась до 1—3—5 сек. вместо 40—50 сек., хотя в интервалах между раздражителями животные могли совершать не связанные с едой «тонические» подъемы. Очевидно, после удаления ядра двигательного анализатора нарушается координирующий механизм, обеспечивающий четкое выполнение двух одновременно протекающих реакций — подъема лапы и акта еды. Важное значение при этом приобретают нарушения корковой регуляции позы. Для каждой из двух реакций — длительного «тонического» подъема лапы и еды — в норме имеется своя поза. При выработке рефлекса в условиях, когда акт еды может осуществляться лишь одновременно с подъемом лапы, создаются новые координационные отношения, организуется новая сложная реакция, требующая и новой позы. Эта перестройка происходит с некоторым трудом, так как обычно осуществление одной двигательной реакции тормозит другую (<sup>7</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>).

Предположение о нарушении выработанной координации может служить объяснением тому факту, что уже после односторонних контралатеральных экстирпаций двигательного анализатора подъем во время еды становится зубчатым, а после двусторонних операций обнаруживается невозможность совмещения двух реакций. Для проверки этого предположения на одной собаке через 6 мес. после операции была поставлена серия опытов в облегченном методическом варианте: в ответ на сигнал животное должно было произвести любое движение лапой и получало пищу, даже если лапа опускалась. В этих условиях подъемы лапы на сигнал быстро стали постоянными и приобрели тоническую форму: воспроизводилась ранее выработанная реакция. Затем животное было вновь переведено в старые условия эксперимента. При этом собака совершала физические движения и не могла есть с поднятой лапой: совмещение двух реакций, которые могли осуществляться порознь, оказалось невозможным.

Полученные данные свидетельствуют о важной роли ядра двигательного анализатора в координации двух одновременно протекающих реакций.

Институт высшей нервной деятельности  
и нейрофизиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. С. Адрианов, Журн. высш. нерв. деят., 10, 3 (1960). <sup>2</sup> П. Анохин, А. Черневский, Физиол. журн. СССР, 18, 3 (1935). <sup>3</sup> Э. А. Асратян, Физиология центр. нервн. системы, 1953, стр. 96. <sup>4</sup> В. М. Бехтерев, Основы учения о функциях мозга, 6, СПб., 1906. <sup>5</sup> Л. С. Гамбарян, О функциональной и анатомической структуре условного двигательного рефлекса, Ереван, 1959. <sup>6</sup> Б. Н. Клоковский, В сборн. Структура и функция ретикулярной формации и ее место в системе анализаторов, М., 1959. <sup>7</sup> Ю. Конорский, С. Миллер, Тр. физиол. лаб. И. П. Павлова, 6, 1 (1936). <sup>8</sup> Е. И. Плonsкая, Тр. Инст. высш. нервн. деят., сер. физиол., 2 (1956). <sup>9</sup> В. П. Протопопов, О сочетательной двигательной реакции на звуковые раздражения, Диссертация, 1909. <sup>10</sup> И. С. Розенталь, Физиол. журн. СССР, 24, 1—2 (1938). <sup>11</sup> Г. В. Скипин, О механизме образования условных пищевых рефлексов, М., 1947. <sup>12</sup> Г. В. Скипин, А. А. Антонова и др., Тр. Инст. высш. нервн. деят., сер. физиол., 1 (1955). <sup>13</sup> И. Стемпень, Л. Стемпень, Ю. Конорский, В сборн. Центральн. и периферические механизмы двигательной деятельности животных, М., 1960. <sup>14</sup> P. Gleees, J. Cole, J. Neurophysiol., 13, 2 (1950). <sup>15</sup> K. H. Pribram, L. Kruger et al., Yale J. Biol. and Med., 28, 3—4, 428 (1955—1956).



Р. М. МЕЩЕРСКИЙ и Г. Д. СМЕРНОВ

## О ПРОИСХОЖДЕНИИ РИТМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОРЫ МОЗГА НА МЕЛЬКАЮЩИЙ СВЕТ

(Представлено академиком И. С. Беритовили 7 II 1961)

Электрическая реакция, возникающая в зрительных отделах коры при действии ритмического светового раздражения, рассматривается одними исследователями как измененный фоновый ритм, другими — как серия вызванных потенциалов, форма которых изменяется, когда интервал между раздражениями недостаточен для полного восстановления исходного состояния корковых нейронов. В связи с этим возникли и разные обозначения этой реакции, называемой либо «ритмом следования», либо «навязанным ритмом».

Внимание к этой реакции обусловлено многими причинами. В клинической электроэнцефалографии эта реакция используется для диагностики. В экспериментальной нейрофизиологии по ней судят о функциональном состоянии коры, в частности о ее физиологической лабильности. Особенности ритмической реакции приобретают значительный интерес в связи с функциональной организацией мозга и участием в реакции наряду со специфической афферентной системой также ретикулярных ядер таламуса и среднего мозга.

Зависимость компонентов ритмической реакции от ритмического же поступления в кору афферентных импульсов не вызывает в настоящее время сомнений (см. <sup>(1)</sup>). Однако в течение самой реакции, и особенно при разных ритмах раздражения, форма кривой существенно отличается от колебаний потенциала, вызываемых одиночным раздражением.

Одним из факторов, определяющих изменения формы вызванных потенциалов по ходу ритмического раздражения, могут явиться изменения возбудимости корковых элементов. Исследование цикла возбудимости зрительной коры при световом раздражении обнаружило в равной мере у человека и кошки относительно короткий рефрактерный период и 2 — 3 последовательных периода облегчения <sup>(4, 7)</sup>. Эти данные были получены при регистрации на чернилопишущем электроэнцефалографе без анализа компонентов вызванных потенциалов. Более тщательное исследование с применением суперпозиции кривых, проведенное на людях Цыганеком <sup>(3)</sup>, позволило установить зависимость изменений формы колебаний от того, какой фазе реакции соответствует очередное световое раздражение. Однако условия регистрации относительно отдаленного от электродов очага активности в зрительной области коры человека значительно искажают форму колебаний, особенно их быстрые компоненты. Таким образом, специфические изменения амплитуды и формы компонентов вызванных потенциалов при ритмическом световом раздражении еще нуждаются в дополнительном анализе.

С этой целью нами были проведены опыты на 14 ненаркотизированных кроликах, обездвиженных диплацином (12 мг/кг). Электрическую активность зрительной области коры регистрировали на чернилопишущем электроэнцефалографе ( $RC = 0,7$  сек.) с параллельной записью на катодном



осциллографе. В некоторых опытах использовали усилитель постоянного тока. Применяли монополярное отведение с индифферентным электродом на затылочных мышцах. Для световых раздражений служила импульсная лампа с длительностью вспышки 50 мсек. и энергией вспышки 0,3 дж, располагаемая в 20 см от кролика. Освещался только один глаз, контралатеральный полушарию, на котором регистрировали реакцию.

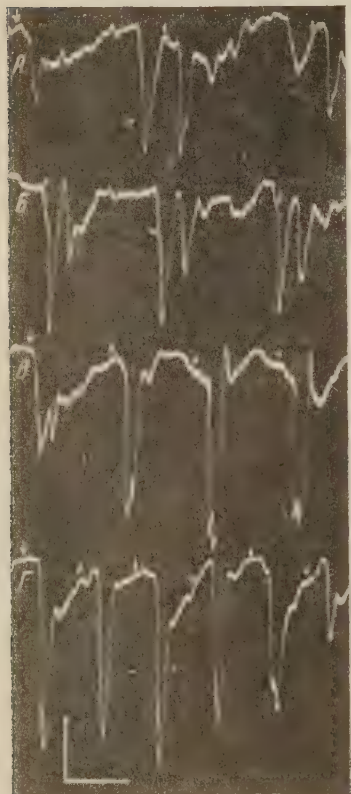


Рис. 1. Компоненты реакции на ритмическое раздражение при частоте раздражения 4 (А), 5 (Б), 7 (В) и 10 (Г) в секунду. Экстра-потенциал возникает в разные фазы реакции, не обнаруживая взаимодействия с первичным ответом. На В первый зубец быстрой волны соответствует экстра-потенциалу, второй зубец — положительному колебанию первичного ответа. На Г — обратная последовательность этих компонентов. Калибровка 500 мВ, 100 мсек. Моменты световых раздражений обозначены стрелками. На всех кривых отклонение вверх при отрицательности электрода на коре мозга

Исследовали следующие признаки реакции: 1) изменения в компонентах вызванного потенциала при изменении ритма раздражения (для этой цели использовалась также подача двух вспышек света с разным интервалом между ними); 2) периодические изменения в амплитуде и форме колебаний, наблюдаемые в течение ритмического раздражения, создающие своеобразные растянутые веретена.

При анализе реакции на ритмическое раздражение обращает на себя внимание волнообразное увеличение (до 4—5 раз) по ходу раздражения амплитуды начального поверхностно-положительного компонента вызванного потенциала (латентный период 19—20 мсек.) и появление дополнительного быстрого, также положительного колебания, названного нами «экстра-потенциалом». Экстра-потенциал хорошо отличим от начального компонента при ритме раздражения 3—5 в секунду (рис. 1 А, Б) и имеет латентный период в 150—200 мсек. При более частых ритмах (6—10 в секунду) латентный период экстра-потенциала снижается до 120—160 мсек., и он почти сливается с начальным компонентом следующего вызванного потенциала, что может быть обнаружено только при катодной регистрации (рис. 1 В, Г).

Зависимость экстра-потенциала от фазы, в которую попадает очередное раздражение, выясняется при спаренных стимулах. Экстра-потенциал в этих условиях появляется при отставлении второго раздражения от первого на 50—160 мсек., т. е. на фоне вторичной медленной отрицательной волны. При небольших интервалах раздражения, когда тестирующий стимул попадает еще в рефрактерную фазу от первого, второй вызванный потенциал не возникает, но плавное течение медленной волны первого как бы обрывается экстра-потенциалом (рис. 2 Б). Таким образом, возбуждение элементов коры, связанных с этой вторичной отрицательной волной, не оказывает тормозного влияния на

проявление начального компонента и экстра-потенциала. При больших интервалах, когда возникает второй вызванный потенциал и отмечается значительное увеличение амплитуды его начального компонента, экстра-потенциал (с тем же латентным периодом, равным 130 мсек.) прерывает течение отрицательной волны уже второго комплекса (рис. 2 В, Г). При интервалах 180 мсек. и более экстра-потенциал не возникает (рис. 2 Д). Об-

ращает на себя внимание, что начальный компонент ответа также может прерывать течение отрицательной волны от предыдущего раздражения (рис. 2 Г).

При ответе коры на ритмическое световое раздражение в кривой могут доминировать именно эти быстрые потенциалы, определяя общую амплитуду и выраженность навязанного ритма. Однако по ходу реакции взаимо-

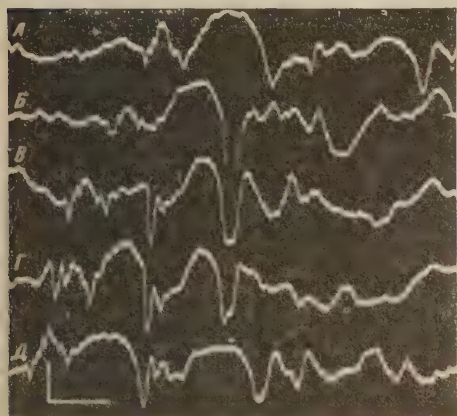


Рис. 2. Раздражение одной (А) и двумя (Б — Д) вспышками света с интервалом: 50 (Б), 120 (В), 140 (Г) и 180 (Д) мсек. Вертикальные линии соответствуют световым вспышкам. Калибровка 500 мв, 100 мсек.

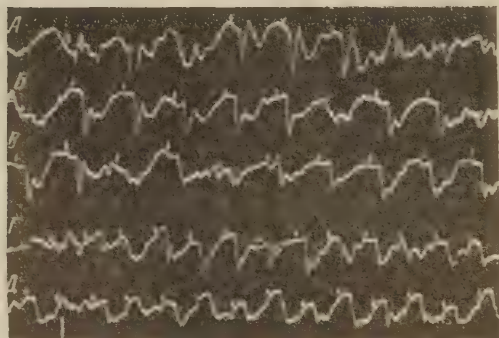


Рис. 3. Изменения характера ответов зрительной коры по ходу ритмического светового раздражения. А — частота раздражения 7 в 1 сек.; Б и В — непосредственное продолжение кривой А; Г — частота раздражения 10 в 1 сек.; Д — то же, через 1,5 сек. после кривой Г. Моменты световых раздражений обозначены стрелками. Калибровка 500 мв, 100 мсек.

отношения между быстрыми и медленными компонентами значительно меняются, и после периода высокоамплитудных быстрых колебаний может наступить фаза, в которой доминируют медленные волны и почти исчезают быстрые компоненты (рис. 3). При более частых раздражениях фаза медленных волн лучше выражена и наступает быстрее. Однако и в этом случае при катодной записи можно видеть, что течение медленной волны как бы обрывается быстрым начальным компонентом очередного вызванного потенциала (рис. 3 В, Д).

Таким образом, ритмическая реакция в зрительной коре мозга имеет в своей основе измененные вызванные потенциалы. Однако, вместе с тем, она имеет свою специфику: эти изменения не ограничиваются только отсечением той или иной фазы вызванных потенциалов или явлениями, связанными с рефрактерностью и облегчением. В зависимости от частоты и длительности раздражения меняется компонентный состав каждого звена ритмической реакции. При относительно медленных ритмах раздражения преобладают компоненты обычного вызванного потенциала. При учащении ритма в кривой начинают доминировать экстра-потенциалы. Наконец, при еще более частых ритмах или в определенную фазу ритмической реакции кривая состоит в основном из относительно медленных колебаний, похожих на волны фоновой электрической активности. Последнее и привело к ошибочному представлению о том, что при ритмическом раздражении меняется ритм фоновых колебаний и возникает их «следование» за ритмом раздражения. Этому представлению способствовали в некоторых случаях также и условия отведения, поскольку удаление регистрирующего электрода от очага активности, создаваемого в коре световым раздражением или локальной стрихнинизацией, сопровождается резким ослаблением быстрых

компонентов, что создает впечатление наличия только пологих колебаний (<sup>1</sup>, <sup>8</sup>).

Начальный поверхностно-положительный компонент вызванного потенциала и экстра-потенциал, вероятно, связаны с возбуждением различных структурных элементов коры, так как они не создают друг для друга рефрактерности. Это дает основание искать причину возникновения экстра-потенциала в двухсторонних связях между корой и интраламинарными ядрами таламуса. По величине латентного периода экстра-потенциал может быть отнесен к вторичным потенциалам.

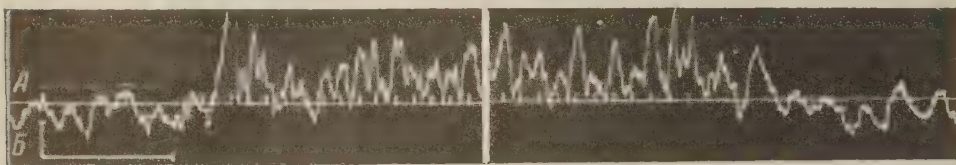


Рис. 4. Изменение постоянного потенциала коры при ритмическом световом раздражении (частота 7 в 1 сек., длительностью 10 сек.). А — отметки световых раздражений; Б — ЭЭГ (середина кривой выпущена). Калибровка: 300 мв, 1 сек. Регистрация каломельными электродами

К признакам, указывающим на участие так называемых ретикулярных ядер с диффузной проекцией в организации ритмической реакции коры мозга (<sup>2</sup>), следует добавить изменения постоянного потенциала коры при ритмическом световом раздражении (рис. 4). Подобные изменения постоянного потенциала характерны для влияний на кору со стороны ретикулярной формации таламуса и ствола мозга (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>).

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
6 II 1961

Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Д. Смирнов, Электрические явления в центральной нервной системе и их изменения при некоторых воздействиях на тканевый метаболизм, Диссертация, 1957.  
<sup>2</sup> Г. Д. Смирнов, Р. М. Мещерский, В. М. Федоров, 3 конфер. по вопр. электро-физиол. нервной системы, Тез., Киев, 1960, стр. 362. <sup>3</sup> M. L. Ciganek, *Revue neurol.*, 99, № 1, 198 (1958). <sup>4</sup> H. Gastaut, Y. Gastaut et al., *EEG Clin. neurophysiol.*, 3, № 3, 401 (1951). <sup>5</sup> S. Goldring, L. O'Leary, *EEG Clin. neurophysiol.*, 3, № 3, 329 (1951). <sup>6</sup> S. Goldring, L. O'Leary, *EEG, Clin. neurophysiol.*, 9, № 2, 381 (1957). <sup>7</sup> G. Morin, H. Gastaut et al., *J. Physiol., Paris*, 43, № 4, 820 (1951). <sup>8</sup> A. E. Kornmüller, J. Hedenström, *Pflüg. Arch.*, 256, № 2, 87 (1952).



В. А. МАСЛЕННИКОВА

**ВЛИЯНИЕ ГОРМОНОВ ХОЗЯИНА НА ДИАПАУЗУ  
PTEROMALUS PUPARUM L. (HYMENOPTERA, CHALCIDOIDEA)**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 II 1961)

Организм паразита в период эндопаразитического развития тесно связан с организмом хозяина и в той или иной мере зависит от его физиологии. Степень этой зависимости у разных видов паразитических насекомых может быть различной и даже может меняться в онтогенезе одной особи (<sup>3</sup>, <sup>12</sup>). Указанные особенности хозяйно-паразитных отношений, кроме теоретического, имеют большое практическое значение, так как определяют степень синхронизации развития партнеров в природе.

Исследованный нами хальцид *Pteromalus puparum* — широко распространенный паразит куколок многих дневных бабочек, главным образом рода *Pieris* и *Vanessa*. Имаго откладывают яйца в куколку хозяина, где и происходит все развитие от яйца до взрослого. В одной куколке хозяина может развиваться до 150 особей паразита. В течение сезона *Pteromalus* дает в природе несколько поколений, соответственно числу поколений хозяев. Зимует в состоянии диапаузы в стадии взрослой личинки внутри куколки хозяина.

Взаимосвязь сезонного развития *P. puparum* с его хозяином экспериментально исследовалась нами при развитии паразита в куколках *Pieris brassicae* L. и *P. gaeae* L. (<sup>3</sup>).

Последующими нашими исследованиями показано, что диапауза *P. puparum* регулируется тремя факторами: температурой, длиной дня и физиологическим состоянием (диапаузой) хозяина. В высоких температурах (23—30°) на длинном дне (свыше 16 час. света в сутки) развитие птеромала идет без диапаузы. В низких температурах (порядка 15—18°) и на коротком, 12-часовом, дне наблюдается частичная или полная диапауза паразита. В реакциях на эти физические факторы *P. puparum* обнаруживает полную независимость от хозяина. Однако при параллельном развитии в диапаузирующих и активных куколках хозяина число диапаузирующих личинок паразита всегда больше в диапаузирующем хозяине, чем в активном (см. табл. 1). Таким образом, сопряженность сезонного развития, в частности наступления диапаузы у этих партнеров, достигается частично автономными реакциями паразита на внешние факторы (температуру и длину дня) и частичным влиянием физиологии хозяина, которое может проявляться или отсутствовать в зависимости от характера сочетания с двумя другими условиями.

Каким образом осуществляется влияние хозяина на паразита, оставаюсь до последнего времени не выясненным. Прямых экспериментальных данных, кроме работы (<sup>12</sup>), в литературе нет. Из отдельных сведений, имеющихся в некоторых работах (<sup>4</sup>, <sup>8-12</sup>), можно заключить, что разнообразные формы проявления зависимости развития паразита от хозяина сводятся к влиянию гормональных стимулов последнего на отдельные этапы развития паразита.

В нашу задачу входило проанализировать механизм влияния диапаузы *P. brassicae* на диапаузу *P. puparum*.

Таблица 1

Влияние температуры, длины дня и диапаузы хозяина  
*P. brassicae* на диапаузу *P. piratum*

Т-ра, °С	Короткий (12 час.) день				Длинный (24 час.) день			
	в диапаузир. хозяине		в активном хозяине		в диапаузир. хозяине		в активном хозяине	
	а	б	а	б	а	б	а	б
18	416	100	61	92	402	26	—	—
23	478	100	62	0	558	5	169	0
25	300	90	75	0	503	0	—	—

Примечание. а — число личинок *P. piratum* в опыте.  
б — количество диапаузирующих (в процентах).

О диапаузе хозяина, *P. brassicae* (имеющей место на стадии куколки), известно, что она определяется влиянием короткого дня в период гусеничного развития (<sup>1, 2</sup>). Раз диапауза возникла, то дальнейший морфогенез может возобновиться только после длительного периода реактивации в низких положительных температурах (<sup>1, 5-7, 19</sup>). При воспитании гусениц на длинном дне образующиеся куколки развиваются без диапаузы, и через несколько дней из них вылетают бабочки.

Физиологический механизм куколочной диапаузы *Lepidoptera* подробно исследован в работах (<sup>14-19</sup>). Эти, а также некоторые другие работы (<sup>13</sup>) убедительно показывают, что куколочная диапауза бабочек регулируется эндокринной системой, состоящей из нейросекреторных клеток мозга и проторакальных желез. Активная секреция гормона названными органами определяет нормальный морфогенез куколки. Временная остановка секреторной деятельности этих нейро-эндокринных центров приводит к диапаузе, в период которой процессы морфогенеза останавливаются.

Опыты с наложением лигатуры и с рассечением куколки на две части — переднюю и брюшко — до того момента, пока гормон проторакальной железы, экдизон, не выделился в кровь, приводят к нормальному имагинальному развитию передней половины куколки, так как здесь находятся источники гормона. Брюшко в этих случаях остается в состоянии «перманентной» диапаузы (<sup>15-17</sup>).

В наших опытах с *P. brassicae* наложение лигатуры на границе груди и брюшка в первые 2 часа после окукливания активной куколки приводило к тому, что передняя часть тела, получившая экдизон, развивалась до имаго, а брюшко оставалось неразвившимся в течение нескольких месяцев и в конце концов погибало.

В подготовительный период работы нами было перевязано несколько сотен куколок капустницы. Процент гибели от наложения лигатуры при этом не превышал 15%.

Для заражения птеромалом перевязывались описанным выше способом заведомо активные (воспитанные в условиях длинного дня при 23°) и заведомо диапаузирующие (воспитанные на коротком дне при 23°) куколки капустницы. *P. piratum* довольно успешно заражал брюшко и переднюю часть тела. Было поставлено 8 вариантов опыта с заражением активных и диапаузирующих перевязанных куколок (см. рис. 1, варианты б—д и з—л). В каждом варианте опыта было по 5—7 перевязанных куколок. Минимальное количество паразитов, развившихся в каждом варианте, было 53 особи, максимальное 218 особей. В качестве контроля прослежено развитие паразита в неперевязанных активных и диапаузирующих куколках в тех же световых вариантах (см. табл. 1, 23° и рис. 1, варианты а, е, жс, м).

Анализ представленных в табл. 1 и на рис. 1 результатов показывает следующее.

Развиваясь на 12-часовом дне в передних и брюшных частях оперированных диапаузирующих куколок капустницы, *Pteromalus* дает 93—96% диапаузирующих особей (рис. 1, вариант б и в), что фактически соответствует контролю (вариант а). При развитии в передней части тела активной куколки (вариант г) паразит не диапаузирует, как и в контроле (вариант е). Но развиваясь в брюшке перевязанной активной куколки (вариант д), которое аналогично диапаузирующей куколке лишено гормонов, стимулирующих морфогенез, 80% особей паразита впадает в диапаузу. Такой результат показывает, что физиологические условия развития в диапаузирующих куколках капустницы и в лишенном экдизона брюшке активной куколки оказались идентичными. Отсутствие в диапаузирующих куколках и брюшке активной куколки экдизона определило в данных опытах однотипность реакции *P. рирагит* на влияние короткого дня.

В условиях длинного дня во всех вариантах опытов (з — л) развитие, как и в контролях (ж и м), протекает без диапаузы.

На основании проведенных опытов можно утверждать, что физиологическое влияние капустницы на диапаузу ее паразита *P. рирагит* осуществляется через посредство гормонов. Именно наличие в крови активного хозяина экдизона определяет активное развитие паразита в тех условиях, где в отсутствие гормона проявляются самостоятельные и более адаптивные реакции паразита на влияние физических факторов, в частности — короткого дня.

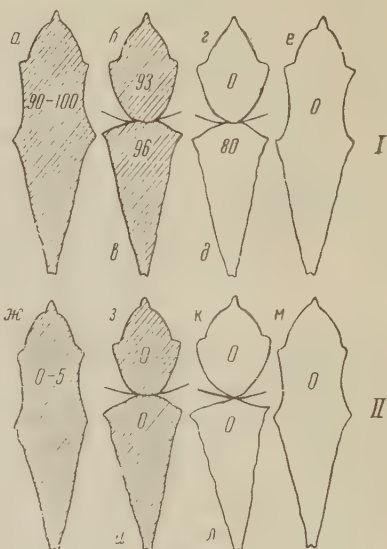


Рис. 1. Процент диапаузирующих особей *P. рирагит* при развитии в диапаузирующих (заштрихованных) и активных (светлых) куколках хозяина, *P. brassicae*. I — развитие на коротком (12-часовом) дне, 23°; II — развитие на длинном (24-часовом) дне; 23°. Варианты б—д и з—л — развитие паразита в куколках, перевязанных до поступления гормона в кровь; варианты а, е, ж, м — развитие в неоперированных, контрольных, куколках

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
17 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Данилевский, Тр. Ленингр. общ. естествоисп., **70**, в. 4, 90 (1950).
- <sup>2</sup> А. С. Данилевский, Н. И. Горышин, Тр. Петергофск. биол. инст. Ленингр. ун-в., № 18, 147 (1960).
- <sup>3</sup> В. А. Масленникова, Энт. обозр., **37**, № 3, 538 (1958).
- <sup>4</sup> Б. Б. Родендорф, Изв. АН СССР, сер. 7, № 5, 753 (1935).
- <sup>5</sup> Н. G. A n d r e w a r t h a, L. C. B i r c h, The Distribution and Abundance of Animals, **3**, Chicago, 1954, p. 782.
- <sup>6</sup> A. D. Lees, The Physiology of Diapause in Arthropods, **10**, Cambridge, 1955, p. 151.
- <sup>7</sup> Н. G. A n d r e w a r t h a, Biol. Rev., **27**, 50 (1952).
- <sup>8</sup> S. E. F l a n d e r s, J. Econ. Entom., **32**, 152 (1939).
- <sup>9</sup> A. S. J o c h a n s s o n, Norsk. Ent. Tidsskr., **4**—5, 145 (1951).
- <sup>10</sup> F. H. L a t h r o p, R. G. N e w t o n, J. Agric. Res., **46**, 2, 143 (1933).
- <sup>11</sup> K. R. S. M o r r i s, Bull. Entom. Res., **28**, 525 (1937).
- <sup>12</sup> F. S c h n e i e r, Mitt. schweiz. Ent. Ges., **B. 23**, H. 2, 155 (1950).
- <sup>13</sup> W. G. W a n d e r K l o o t, Biol. Bull., **109**, № 2, 276 (1955).
- <sup>14</sup> C. M. W i l l i a m s, Biol. Bull., **90**, № 3, 234 (1946).
- <sup>15</sup> C. M. W i l l i a m s, ibid., **93**, № 2, 89 (1947).
- <sup>16</sup> C. M. W i l l i a m s, ibid., **94**, № 3, 60 (1948).
- <sup>17</sup> C. M. W i l l i a m s, ibid., **103**, № 1, 120 (1952).
- <sup>18</sup> C. M. W i l l i a m s, ibid., **105**, № 1, 174 (1953).
- <sup>19</sup> C. M. W i l l i a m s, ibid., **110**, № 2, 201 (1956).



К. М. СУХАНОВА

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ АДАПТАЦИИ У ПАРАЗИТИЧЕСКИХ  
ПРОСТЕЙШИХ ТРАВЯНОЙ И ОЗЕРНОЙ ЛЯГУШЕК

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 18 II 1961)

Температура — один из ведущих факторов внешней среды, и проблема адаптаций одноклеточных и многоклеточных организмов к температуре среды обитания является важнейшей биологической проблемой. По вопросам адаптаций многоклеточных животных и растительных организмов, их тканей и клеток к температурным условиям существования имеется большая литература (<sup>5-7</sup>, <sup>15-22</sup>) и др.). Среди простейших температурные адаптации наиболее подробно исследованы у свободноживущих инфузорий (<sup>8</sup>, <sup>10-12</sup>). О воздействии окружающей температуры на эндопаразитических простейших имеется довольно много данных, но закономерности температурных адаптаций у них изучены еще недостаточно (<sup>9</sup>, <sup>14</sup>).

В задачу настоящей работы входит исследование температурных адаптаций у 5 видов кишечных простейших, паразитирующих как у травяной лягушки (*Rana temporaria* L.), так и у озерной лягушки (*Rana ridibunda* Pall.). К числу исследованных простейших относятся; *Balantidium duodeni* Stein, *B. entozoon* Ehrbg., *B. elongatum* Stein, *Nyctotherus cordiformis* (Ehrbg.), *Opalina ranarum* (Ehrbg.).

Опыты по испытанию теплоустойчивости проводились в стеклянной камере (<sup>1</sup>), где нужная температура поддерживалась с помощью непрерыв-

Т а б л и ц а 1

Зависимость времени выживания паразитических  
инфузорий (в минутах) от действия  
температуры 40°

	Из озерной лягушки	Из травяной лягушки
<i>Nyctotherus cordiformis</i>	25,02±0,32 29,30±0,90 29,70±1,11	4,65±0,28 5,71±0,22 8,57±0,12
<i>Balantidium duodeni</i>	21,89±0,24 22,44±0,59 27,24±0,90	1,60±0,06 1,74±0,06 2,74±0,08
<i>Balantidium elongatum</i>	15,04±0,30 16,50±0,80 22,90±0,40	2,02±0,06 2,81±0,05 3,90±0,04

ного тока теплой воды. Колебания температуры в камере допускались в пределах  $\pm 0,5^\circ$ . В опытах использовались только летальные температуры, именно 36; 38; 40 и 42°. Для всех опытов брались естественные популяции опалин и инфузорий, которые извлекались из кишечника амфибий и помещались в рингеровский раствор следующего состава; NaCl 6,5 г, KCl 0,14 г, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,01, CaCl<sub>2</sub> 0,12 г, NaHCO<sub>3</sub> 0,20 г, бидистиллированная вода 1000 г. Гибель простейших устанавливалась по прекращению движе-

ния ресничек. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью методов вариационной статистики. На основе полученных средних величин гибели опалин и инфузорий (в минутах) при разных летальных температурах производилось построение полулогарифмических графиков (<sup>15</sup>).

Сравнение естественной теплоустойчивости каждого вида простейших, паразитирующих одновременно у травяной и озерной лягушек, проводилось летом (в июле). Для постановки опытов использовался только свежий материал, т. е. лягушки вылавливались непосредственно из природных мест обитания. Результаты экспериментальных данных представлены в виде двух полулогарифмических графиков на рис. 1 и 2. Характер и уровень расположения отрезков прямых на графиках показывают, что один и тот же вид простейших у травяной и озерной лягушек имеет разную теплоустой-

Таблица 2

Зависимость среднего времени выживания инфузорий (в минутах) от действия температуры 38° при содержании травяных и озерных лягушек в одинаковых температурных условиях

	Из озерной лягушки	Из травяной лягушки
<i>Balantidium duodeni</i>	24,94±0,84 25,25±0,96 25,35±1,28	4,15±0,46 5,16±0,31 8,57±0,09
<i>Nyctotherus cordiformis</i>	12,38±0,89 13,55±0,51 22,41±1,48	5,62±0,09 8,60±0,36 13,24±0,52

чивость. Об этом можно судить по среднему времени выживания, которое весьма различно у инфузорий и опалинид из обоих видов амфибий. Для характеристики размаха вариаций среднего времени выживания в табл. 1 представлены данные по 3 видам инфузорий, подвергавшихся воздействию температуры 40°.

Из данных таблицы и графиков следует, что все виды паразитических простейших травяной лягушки обладают значительно меньшей теплоустойчивостью, чем те же виды из кишечника озерной лягушки. Каждая цифра в таблице представляет собой среднее время выживания инфузорий, принадлежащих к одной популяции. Между отдельными популяциями всегда есть разница в реакции на одну и ту же летальную температуру. Поэтому для каждого вида инфузорий в таблице приводятся данные по трем популяциям, т. е. показано минимальное, среднее и максимальное время выживания.

Некоторая разница в теплоустойчивости паразитических простейших сохраняется и в том случае, если травяных и озерных лягушек содержать при одной и той же температуре в условиях лабораторного эксперимента.

В табл. 2 приводятся результаты опытов по испытанию теплоустойчивости инфузорий после содержания озерных и травяных лягушек при 10—15° в течение 8—10 недель. Средние цифры выживания балантидиум и никтотерус свидетельствуют о различной теплоустойчивости их у травяной и озерной лягушек, несмотря на одни и те же температурные условия содержания. Разница среднего времени выживания особенно отчетливо выражена у *B. duodeni* и меньше у никтотерус. Опыты ставились в октябре и ноябре. Если для опытов по сравнению теплоустойчивости простейших в летнее время была выбрана температура 40°, то для простейших из лягушек, содержавшихся осенью при температуре более низкой, чем в природ-



ных местах обитания летом, наиболее подходящей оказалась температура 38°. Причина заключается в том, что простейшие из травяных лягушек, находившихся в условиях относительно низкой температуры, гибнут при 40° почти моментально (в течение 1—2 мин.). Следовательно, более низкая температура содержания лягушек способствует снижению теплоустойчивости эндопаразитических простейших. То же самое можно наблюдать в природе осенью и зимой. Высокая окружающая температура, напротив, способствует повышению теплоустойчивости. Это можно видеть при сравнении данных табл. 1 и 2.

Различия среднего времени выживания при действии летальных температур показывают, что теплоустойчивость паразитических простейших варьирует в таких же широких пределах, как и теплоустойчивость Рага-

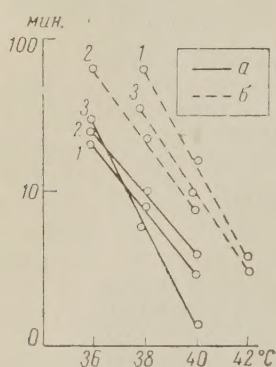


Рис. 1. Зависимость времени выживания инфузорий рода *Balantidium* от действия летальных температур. а — простейшие из травяной лягушки, б — из озерной лягушки. 1 — *Balantidium elongatum*, 2 — *B. entozoon*, 3 — *B. duodeni*

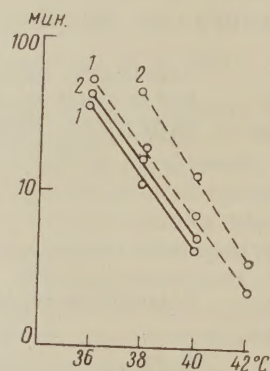


Рис. 2. Зависимость времени выживания *Opalina ranarum* (1) и *Nyctotherus cordiformis* (2) от действия летальных температур. а, б — то же, что на рис. 1

*mecium caudatum* (<sup>12</sup>), обнаруживая прямую связь с изменениями температуры окружающей среды. Но на паразитических простейших большое влияние оказывает и сам хозяин. Существенную роль в различии теплоустойчивости одного и того же вида опалин или инфузорий из разных видов амфибий играют особенности условий обитания хозяина. Травяная и озерная лягушки имеют разные ареалы, разные условия микроклимата внутри ареалов и отличаются некоторыми особенностями биологии. Озерная лягушка относится к числу южных форм амфибий, и в природных условиях температура ее тела равна 11,0—29,5° (<sup>3</sup>). Температура тела травяной лягушки ниже и колеблется в пределах 6,0—26° в связи с колебаниями окружающей температуры (<sup>13</sup>).

Среди амфибий травяная лягушка является наиболее северной, холодолюбивой формой, и ее температурный оптимум соответствует зоне более низких температур (13—26° по Банникову), чем температурный оптимум озерной лягушки (18—28° по Банникову). Александров (<sup>2</sup>) и Ушаков (<sup>15, 16</sup>) исследовали теплоустойчивость тканей этих видов и обнаружили, что у травяной лягушки мерцательный эпителий и мышечная ткань обладают значительно меньшей устойчивостью к действию летальных температур, чем у озерной лягушки. Браун, Несветаева, Фиженко (<sup>4</sup>) показали, что актомиозин скелетных мышц озерной лягушки более устойчив к денатурирующему действию тепла по сравнению с актомиозином травяной лягушки.

Высокая теплоустойчивость тканей и тканевых белков указывает на то, что озерная лягушка, являясь одним из южных видов амфибий, адап-



тирована к более высоким температурам среды обитания, чем травяная лягушка. С высокой теплоустойчивостью озерной лягушки, с температурными условиями существования связана и большая устойчивость ее эндопаразитических простейших к действию летальных температур по сравнению с простейшими из кишечника травяной лягушки.

Институт цитологии  
Академии наук СССР

Поступило  
16 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Я. Александров, Тр. Инст. цитол. и гистол., **3**, № 4 (1948).  
<sup>2</sup> В. Я. Александров, ДАН, **83**, № 1 (1952). <sup>3</sup> А. Г. Банников, Зоол. журн., **22**, № 6 (1943). <sup>4</sup> А. Д. Браун, Н. Е. Несветаева, Н. В. Фиженко, Цитология, **1**, № 1 (1959). <sup>5</sup> Т. А. Джамусова, Сборн. Вопр. цитол. и протистол., 1960. <sup>6</sup> А. В. Жирмунский, Цитология, **1**, № 3 (1959). <sup>7</sup> А. В. Жирмунский, Цитология, **2**, № 4 (1960). <sup>8</sup> И. С. Ирлина, Цитология, **2**, № 2 (1960). <sup>9</sup> Т. В. Михальченко, Уч. зап. Лен. гос. пед. инст. им. Герцена, **143** (1958). <sup>10</sup> Ю. И. Полянский, А. Ф. Орлова, ДАН, **59**, № 5 (1948). <sup>11</sup> Ю. И. Полянский, Зоол. журн., **36**, № 11 (1957). <sup>12</sup> Ю. И. Полянский, Цитология, **1**, № 6 (1959). <sup>13</sup> А. В. Рюмин, Сборн. студ. раб. Московск. унив., **6** (1939). <sup>14</sup> К. М. Суханова, Цитология, **1**, № 5 (1959). <sup>15</sup> Б. П. Ушаков, Зоол. журн., **34**, № 3 (1955). <sup>16</sup> Б. П. Ушаков, Журн. общ. биол., **17**, № 2 (1956). <sup>17</sup> Б. П. Ушаков, Сборн. Эволюц. функц. нервн. сист., **1**, № 54 (1958). <sup>18</sup> Б. П. Ушаков, Сборн. Вопр. цитол. и протистол., 1960. <sup>19</sup> E. Adensamer, Zs. Vergl. Physiol., **21**, № 4 (1934). <sup>20</sup> H. Battle, Trans. Roy. Soc. Canada, **20**, № 5 (1926). <sup>21</sup> F. Kryz, Arch. Entwicklungsmech. Organ., **23**, № 4 (1907). <sup>22</sup> H. Patzl, Pflüg. Arch., **231**, № 1 (1932).

